

ガス中蒸発法における超微粒子製造の制御

著者	林 勇二郎
著者別表示	Hayashi Yujiro
雑誌名	平成1(1991)年度 科学研究費補助金 一般研究(C) 研究成果報告書
巻	1988-1989
ページ	51p.
発行年	1990-03
URL	http://doi.org/10.24517/00049277



ガス中蒸発法における 超微粒子製造の制御

(研究課題番号 63550161)

平成元年度科学研究費補助金(一般研究(C))研究成果報告書

平成 2 年 3 月

研究代表者 林 勇二郎
(金沢大学工学部教授)



8000-09789-3

金沢大学附属図書館

は し が き

本研究は，昭和63年，平成元年度の2ヶ年にわたり，一般研究(C)として文部省科学研究費の補助を受け行われたものであり，その研究組織および研究経費，さらにはその成果として発表された研究論文は以下の通りである。

研究組織

研究代表者： 林 勇二郎 (金沢大学工学部・教授)

研究分担者： 滝本 昭 (金沢大学工学部・助教授)
多田 幸生 (金沢大学工学部・助手)

研究経費

昭和63年度	1,700千円
平成 元年度	400千円
<hr/>	
計	2,100千円

研究発表

○口頭発表

1. 林・滝本・多田
「GETにおける超微粒子の製造と性状」
日本機械学会P-SC134分科会，平成2年3月
2. 林・滝本・多田，
「ガス中蒸発法による超微粒子の生成機構」
日本伝熱研究会講演会，(発表予定)。

研究成果

目 次

I. 研究の目的と概要

II. ガス中蒸発法の実験

1. 緒 言
2. 実験装置及び方法
3. 生成粒子の性状
4. 操作パラメータの影響
5. 結 言

III. 理 論 解 析

1. 緒 言
2. 超微粒子生成を伴う場の速度論
3. 解析結果
4. 実験結果との比較検討
5. 結 言

IV. ま と め

I 研究の目的と概要

原子・分子の比較的稠密な集合体である超微粒子（粒子径1～100nm）は、電氣的、磁氣的、その他の物理的性質において母材とは異なる特性、即ち、久保効果で代表される体積効果、表面原子の影響が支配的になる表面効果、またVan der Waals 力などの相互作用などの特性を有し、ナノテクノロジー時代における工業用新素材として注目されている。例えば、極めて大きい比表面積と表面曲率から触媒として、また極めて小さい体積から生ずる融点・相転移温度の降下、反応速度の上昇等の現象から焼結体の原料として用いられる。そのほか、磁気記録用材料、超低温冷凍機の熱交換壁用材料、耐熱材料、熱交換型検出器のコーティング、微小孔フィルター、電子回路素子、低損失の光ファイバーなど先端技術に関わる材料として広く適用されている。

超微粒子の製造法には、breaking-downとbuilding-upの2つのプロセスによる方法があるが、微細化の点で後者が優れていることは言うまでもない。その中で、物理的な方法としてのガス中蒸発法(Gas Evaporation Technique:GET)は生成粒子の結晶性が高く、合金組成のコントロールが容易であるなどの特徴を有する。しかし、化学的方法に比してコスト高（ほぼ2倍、例えばFe超微粒子は2～4万円/Kg）であり、また粒度分布の均一性に難点がある。特に、粒径の不均一性は、超微粒子のもつ特性を効果的に利用するうえで致命的なネックとなっており、ガスの種類・速度、圧力・温度や試料温度（蒸発速度）などの各種操作条件と製造粒子との関連性のもとで、この問題が積極的に取組まれているのが現状である。しかし、粒子製造プロセスの基本は、温度・濃度共存対流場において粒子が辿る核生成・成長・捕集の複雑な過程であり、製造法の高効率化には輸送現象論的な追究が必須と言える。

GET法による超微粒子の製造に関する従来の研究としては、1944年上田ら⁽¹⁾による窒素中における亜鉛煤の製造に関するものに端を発する。彼らは、ガス圧力を下げると粒子径が小さくなり100Å以下にもなることを示した。また、Harriss⁽²⁾も同様な傾向を見出し、さらに速い蒸気速度では粒子が広い粒径分布を示すことを報告している。その後、八谷ら⁽³⁾は粒子径がガス圧力のみならず試料温度（蒸発源温度）にも依存し、温度の上昇に伴い粒子径が増加することを示している。また、Granqvist⁽⁴⁾らは、以上の結果に加えて粒径分布が対数正規分布に良く一致すること、また各製造方法による分散の度合いの相違について検討し、GET法では幾何標準偏差が1.36～1.60の範囲にあることを報告してい

る。一方、上田ら⁽⁵⁾は蒸発源から種々の距離において粒子の捕集実験を行ない、ガス圧力に係わらず捕集までの距離が長くなるほど粒子径が増大することを示し、また金属蒸気のない位置においても粒子径が増加していることから凝集体および融合によっても粒子が成長することを示している。また、前述のGranqvist も粒子の輸送過程における凝集による成長が支配的であると述べている。

以上、ガス中蒸発法による微粒子の製造に関するこれまでの研究について見ると、個々の条件に対して試行錯誤的に進められてきており、粒子径・粒度の制御に関する一般性を持つ議論はなされていない。このためには、前述のような粒子製造プロセス、即ち温度・濃度共存場において粒子が辿る核生成－成長－捕集に至る機構に関して輸送現象論的な取り扱いが不可欠と言える。

本研究は、以上の観点から金属試料を低圧不活性ガス中で加熱蒸発させ、過飽和蒸気を均一核生成することにより微粒子を製造するGET法を対象に、超微粒子の高効率製造法の確立を図ることを目的とする。具体的には、

- (1) 低圧不活性ガス流中での核生成（自己核生成）－成長－捕集の過程に対して、温度・濃度共存場における速度論を展開し、特に流れ場の影響を含めて超微粒子の成長・輸送の機構を理論的に追究する。
- (2) 粒径・粒度に対する不活性ガスの圧力、温度、速度および試料加熱温度など操作パラメータの影響を実験的に明らかにし、(1)の結果との対比のもとで、超微粒子の生成・輸送機構を明らかにする。
- (3) 超微粒子の生成速度、粒径の制御法の基礎を確立する。

本論文の構成は以下の通りである。

第Ⅰ章 “研究の目的と概要”では、本研究の社会的意義と従来の研究が概観され、本研究の目的と概要が述べられる。

第Ⅱ章 “ガス中蒸発法の実験”では、本研究で用いた実験装置の概要と実験方法および実験データの処理方法について述べられ、走査電子顕微鏡による観察写真結果と共に生成粒子の代表的な特性、各種操作パラメータの影響についての実験結果が示される。

第Ⅲ章 “理論解析”では、超微粒子生成・成長の基本的素過程が述べられ、超微粒子の生成を伴う温度・濃度場の速度論の展開により、生成機構が理論的に追究される。さらに、解析結果が実験結果と比較検討され、解析の妥当性が示されると共に超微粒子の生成機構が明らかにされる。

第Ⅳ章 “まとめ”では各章で述べた内容につき総括的に述べられる。

II. ガス中蒸発法の実験

1. 緒 言

本章では、低圧不活性ガス雰囲気の強制対流場における加熱溶融金属面(亜鉛)から蒸発する金属原子の気流中での核生成、成長・凝集による超微粒子の製造について、製造粒子の特性・性状、および各種操作パラメータの影響を含めてin situな手法により実験的に検討する。

2. 実験装置及び方法

(1)実験装置 実験装置の概要を図2-1に示す。装置は試験ダクト、試料金属(亜鉛)を加熱蒸発させる蒸発部、製造粒子を捕集する捕集部からなる実験主要部、真空ベルジャ、真空排系および測定系からなる。

試験ダクトは図2-2に示すように底部に加熱蒸発部を有するダクトおよびチャンバーからなり、真空ポンプによる吸い込み型風胴構造となっている。ダクトは耐熱性のアスベストボード(厚さ 6mm)製とし、流速を可変するためダクトの高さが調節可能な構造(40×20~40mm)となっている。ダクト上面および側面は表面を平滑にするとともにふく射を防ぐ目的でアルミ箔で覆い、底面は蒸発部の設定を容易にするために人工雲母(厚さ 0.2mm)で覆われている。なお、チャンバーはダクト内に安定した流れが得られるようにその寸法を105x105x315mmとし、蒸発の様相が観察できるようにポリカーボネイト(厚さ5mm)製となっている。

加熱蒸発部には電気加熱法を用い、タングステンボート(日本電球工業製:15×40mm)が、耐火煉瓦に取りつけられた銅製の電極に固定されている。試料温度の測定のために、2枚の厚さ 1mmの板状試料金属の間に熱電対(ϕ 0.2mm クロメル・アルメル)が挿入されている。なお、通電加熱はトランスによる2次電圧、電流(最大6V, 150A)をスライダックで変化させることにより調整される。捕集は ϕ 6mmの円柱の先端に固定されたサンプリングプレートで行ない、さらに熱泳動力による捕集を促進させるために捕集面を水冷とした。また、サンプリングプレート前面にシャッターを取り付けsynchronous motor で駆動することにより任意の時間の捕集が可能となっている。

給・排気系はベルジャ内を真空中に排気した後、一定の負圧にし、ダクト内に流れ場を生じさせる真空ポンプ、バルブなどの排気系とArガスボンベ(99.99% Ar)、レギュレーターなどの給気系からなる。排気系はロータリーポンプ(ULVAC 製D-330)および高真空用油拡散ポンプ(ULVAC 製F-600)とこれらの切り換えおよび流量

調整用バルブからなる。また、給気系はボンベからレギュレーターを介して銅管（外径 6mm，内径 4mm）によりベルジャに接続されており，一定流量のArガスが安定してベルジャ内に導入されるようになっている。測定器としては，圧力測定には水晶真空計（ULVAC 製 GX-1）が，流速測定には，熱線風速計（Kanomax）がまた，蒸発源温度測定には Pen Recorder（YEW製）が用いられた。なお，熱電対その他の計測用配線および配管は，ベルジャ側壁のハーメチックシールを介して接続されている。

(2)実験方法 まず，実験前処理として，加熱用ボートをサンドペーパーを用いて酸化膜などを除去した後，エタノールを用いて油分取り除く。そして，試料金属（Zn，約4g）をHCl水溶液（50%）によりマクロ腐食を行なった後，油分が付着しないようにピンセットで加熱用ボートに設置する。蒸発速度の測定のために，この加熱用ボートを，試料金属片および温度測定用熱電対とともに精密天秤で計量する。その他，捕集部は純水を用いて超音波洗浄され，ダクトおよびチャンバ内はエタノールを用いて清掃された。

以上の前処理の後，実験準備として加熱用ボートおよび試料金属片を温度測定用熱電対とともにダクト中に設置し，ダクト底面の雲母板，ボート，蒸発用金属片を平滑面となるように調整する。次に，捕集部中央の所定の位置にサンプリングプレート装着し，サンプリングプレート前面をシャッターで隠蔽する。

実験は，試料金属として融点の比較的低い亜鉛金属（99.99%）を，また不活性ガスとしてアルゴンガスを用い，ガス圧力50～200（Torr），ガス流速2.4～4.8（m/s），蒸発源温度600～700（℃）の範囲で各々変化させ，定常状態のもと生成微粒子の特性についての測定を行ったものである。実験手順としては，まず，ロータリーポンプおよび油拡散ポンプを用いてベルジャ内を0.1（Torr）程度まで排気した後，拡散ポンプを停止する。この後，ベルジャ内に Arガスを導入し，給気側のバルブの調整によりベルジャ内圧力およびダクト内の流速をそれぞれ所定の値に保つ。次に，加熱用ボートを所定の温度まで通電加熱し，蒸発源温度が定常となった時点で捕集部前面のシャッターを所定の時間開放し，気流中で生成した微粒子をサンプリングプレート上に付着捕獲する。なお，この間捕集部には冷却水を流しておく。捕集完了後，再びシャッターを閉じ，蒸発源温度が定常になってから所定の時間（蒸発時間）経過した後，ボートの加熱用電源をOFF とする。そして，蒸発源温度が常温となってからサンプリングプレートを取り出す。

サンプリングは捕集部中央の冷却面に取り付けられたサンプリングプレートに試料を付着させて行なうもので，本実験では微粉体試料であるため支持膜を浮遊する粒子中におき，粒子を含むガス流を当てることにより付着させる直接捕集法を用いた。ここで，サンプリングプレートとしては応研商事製一般用200-A メッ

シュ（直径3mm 厚さ30um）の表面にカーボン支持膜（厚さ 100～200 Å）を張ったものを使用した。

実験終了後，サンプリングプレートを取り出し導電性の良いグラファイトペーストでアルミニウムおよび真鍮製の観察用支持台に固定し，走査型電子顕微鏡（明石製作所製 ALPHA-25A）を用いて倍率5000～20000 倍で観察および写真撮影を行った。流速は熱線流速計を用いて測定し加熱実験前に予め給気バルブの開閉度と校正した。

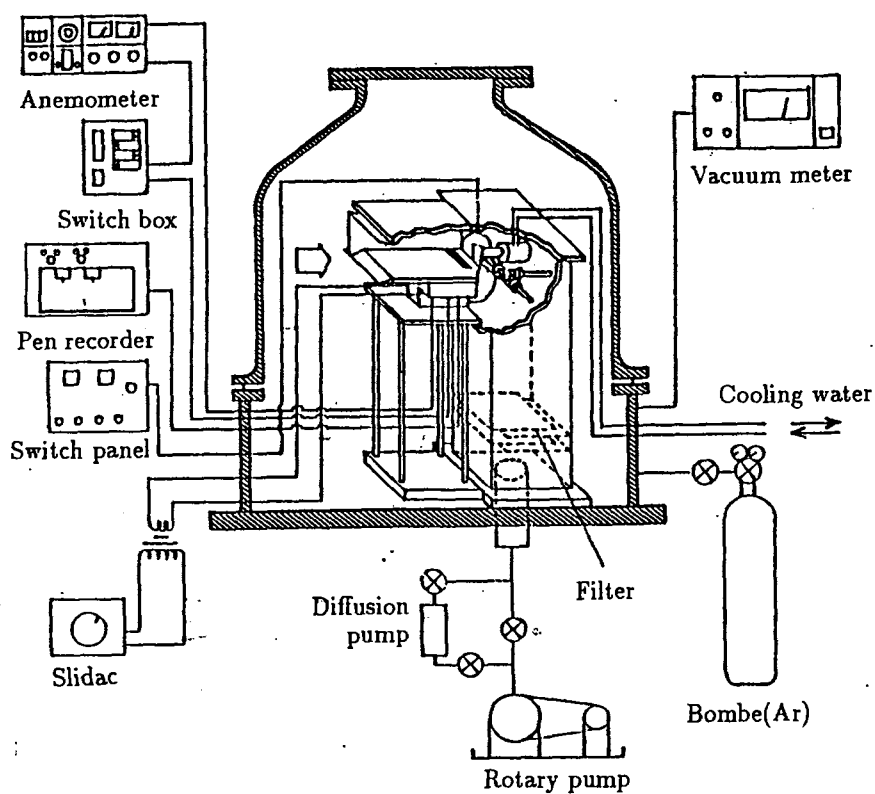


図 2-1 実験装置概要

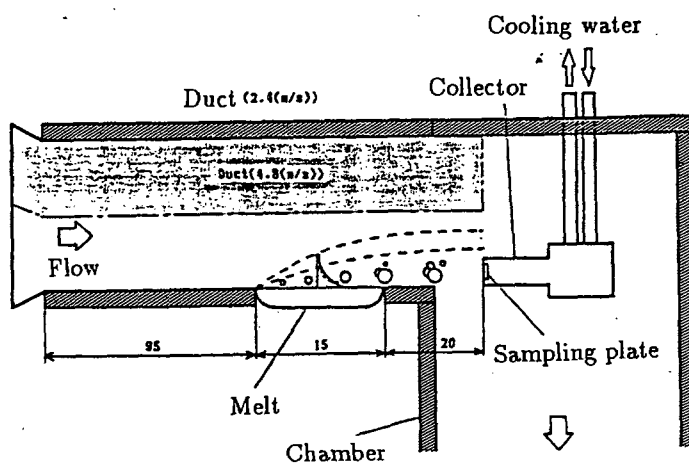


図 2-2 試験ダクト

3. 生成微粒子の性状

図2-3 に本実験で得られた生成粒子の代表例を電子顕微鏡写真，ヒストグラムおよび対数確率線図で示す。観察される粒子は，同図に示されるように以下のような4種類のものに分類される。

- a) 晶癖粒子 : 六角形あるいは蝶型の投影面を呈し，3次元の形状としてZn特有のつづみ型の晶壁を有する単結晶粒子
- b) 球形粒子 : 円形の投影面を呈する球形の粒子
- c) 不規則形状粒子 : 結晶成長により多数の2次元核が結晶面上で生成・成長した粒子
- d) 凝集粒子 : 凝集により晶癖粒子が合体し粒子表面に多くの凹凸，また針状の突起が見られる不規則形状の粒子

以上の電子顕微鏡観察写真から得られる情報は一方向からの投影面のみであるのため，粒子径の評価としては，投影面が六角形あるいはつづみ型の晶癖を示す場合には，代表径として図中のdを用い，球，楕円形，あるいは不規則形状の粒子の場合には，晶癖粒子の場合と同様に粒子の投影面積と同一の面積を持つ円の直径を代表径とする投影円相当径として処理した。この代表径は非球形粒子に対しては粒子の配向状態によって異なるが，多数個の粒子がランダムに配向している場合には，平均的な値を用いることは妥当であると考えられる。ここで，粒子の投影面積を S_p とすると投影円相当径は次式で与えられる。

$$d = 4 \cdot S_p / \pi \quad (2-1)$$

実験で得られるサンプルにおいては，これらの各種微粒子が混在しているため，以後データ処理は各形状パターンごとに分けて行なった。

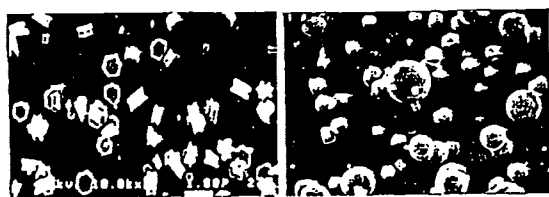
生成粒子の一般的な例を同図にヒストグラムで示す。ここで，□部分は晶癖粒子を，■は不規則形状粒子を表わす。粒径分布の形状は粒径の大きい方に尾をひいた非対称分布となっており，一般に自然分散体に適用される対数正規分布を示しているものと考えられる。従って，縦軸に粒径，横軸にその粒径未満である割合をとった対数確率紙にこの分布をプロットして示す。粒径分布は対数確率紙上ではほぼ直線性を示し，式(2-2)で与えられる対数正規分布に良く一致していると言える。以上のことから，本実験での製造粒子の特性を表わす指標として対数正規分布におけるメジアン径と幾何標準偏差を用い以下で検討する。

$$f(d) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{(\ln d - \ln d_m)^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right\} d(\ln d) \quad (2-2)$$

ここで、 d は粒子径、 d_m はメジアン径（個数中央径），および σ_g は幾何標準偏差である。

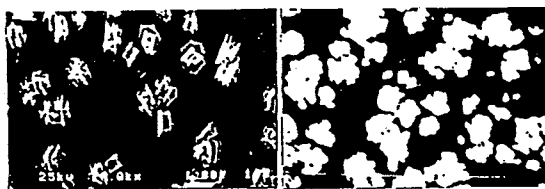
$$\ln \sigma_g = \ln d_{84\%} - \ln d_{50\%}$$

$$\sigma_g = d_{84\%} / d_{50\%} \quad (2-3)$$



(a) 晶状粒子

(b) 球状粒子



(c) 不規則形状粒子

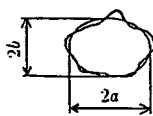
(d) 凝集粒子



(a)



(b)



$$d = \sqrt{4ab}$$

投影内相当径

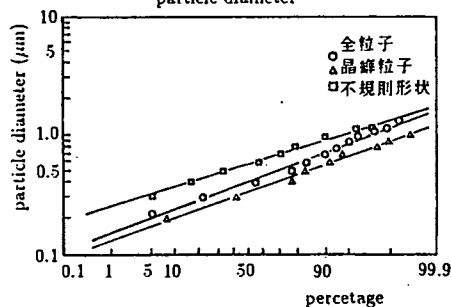
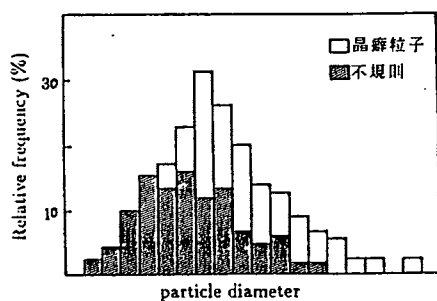


図 2-3 生成粒子の代表例

4. 操作パラメータの影響

操作パラメータの影響を検討するに当たり、まず各種操作条件下における捕集時間について検討する。即ち、粒子製造実験においてはサンプリングプレートが過飽和蒸気中に設置されているため、粒子の成長が気流中のみならずサンプリングプレート上においても生じている可能性がある。なお、本節においてはダクト底面から 1~2mm の高さにおける捕集粒子を対象として詳述する。

図 2-4 に各種操作条件下における捕集時間によるメジアン径の変化を示す。同図は $T_w=600^{\circ}\text{C}$, $U=2.4\text{m/s}$, $l=20\text{mm}$ において捕集時間をパラメータとして示したものである。メジアン径は捕集時間に対してほとんど変化しておらず、このことからこの位置では、サンプリングプレート上での金属蒸気の付着・成長はないと考えられる。また、 $T_w=700^{\circ}\text{C}$, $U=4.8\text{m/s}$, $l=20\text{mm}$ における捕集時間によるメジアン径および粒子数密度の変化を図 2-5 に示す。ここで、気流中の数密度 n は、電子顕微鏡写真の観察面積を A , 観察された粒子数 N , 流速 u , 捕集時間を τ とすると次式より求められる。

$$n = \frac{N}{u \cdot \tau \cdot A} \quad (2-4)$$

メジアン径、粒子数密度は共に捕集時間によりわずかながら上昇している。温度上昇により核生成数は急激に増加するが、電子顕微鏡による観察は投影面的にしか行えないため、特に粒子数密度が捕集時間と比例しなくなる。従って、本研究では、粒子形状および粒子数密度を正確に測定するため、また、流速による捕集空間体積を等しくするため、蒸発源温度 $T_w=600^{\circ}\text{C}$ においては $u \cdot \tau = 12\text{m}$ とし、また、核生成数の多い $T_w=700^{\circ}\text{C}$ においては $u \cdot \tau = 4.8\text{m}$ とした。

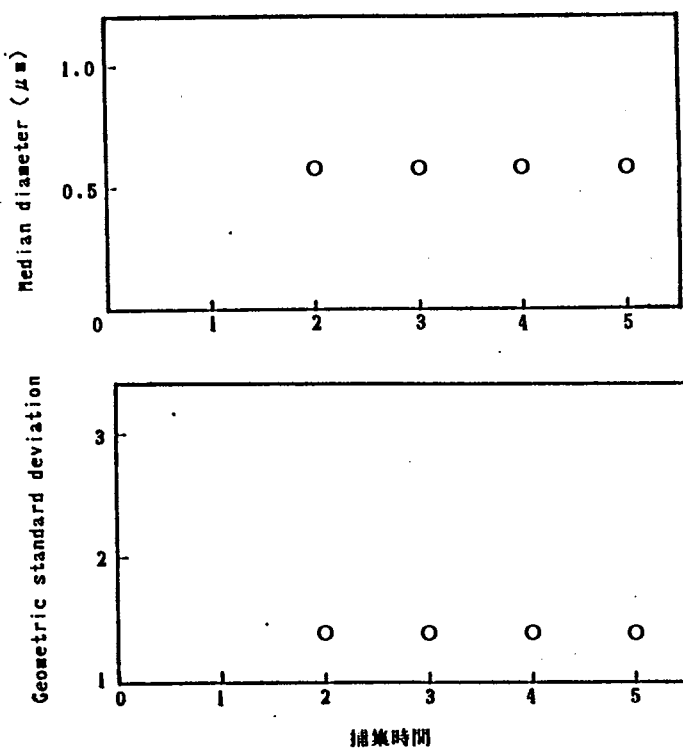


図 2-4 サツリング時間によるミツ径, 幾何標準偏差の変化

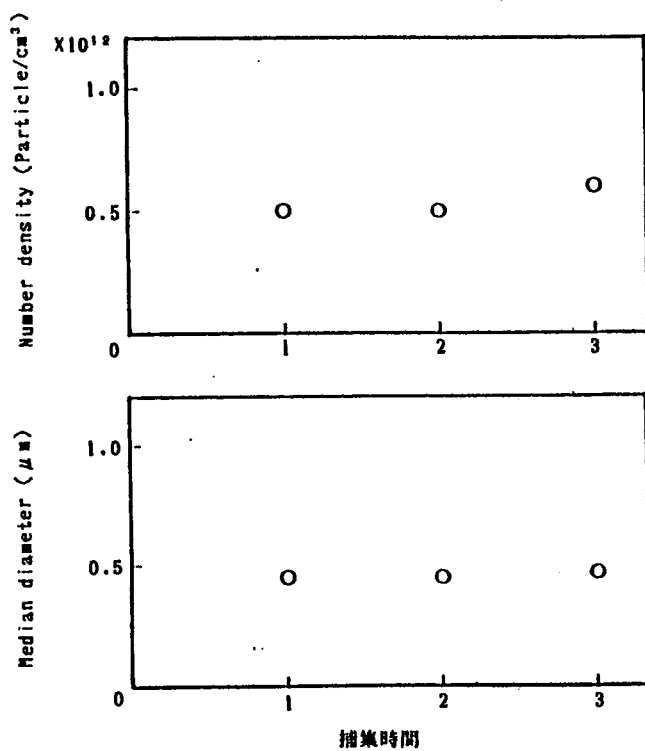


図 2-5 サツリング時間によるミツ径, 粒子数密度の変化

(1) 蒸発源温度の影響 図2-6に、流速、ガス圧力一定のもと蒸発源温度を変化させた場合の顕微鏡写真をヒストグラムとともに示す。図2-7(a), (b)に $U=2.4\text{m/s}$ および 4.8m/s , $P_{Ar}=100\text{Torr}$ において蒸発源温度 T_w を $600, 700^\circ\text{C}$ と変化させた場合でのメジアン径、粒子数密度、幾何標準偏差の結果をそれぞれ示す。図2-6より、粒子性状が温度上昇により晶癖粒子および不規則形状粒子から球状粒子へと変化していることが判る。これは、金属蒸発面温度の上昇に伴い境界層内に亜鉛の融点(420°C)以上の領域が壁面近傍から次第に微粒子生成域にまで拡大したことによるものと考えられる。

一方、微粒子特性については、メジアン径および粒子数密度ともに蒸発源温度の上昇により増加の傾向を示す。これは、蒸発源温度の上昇により蒸発速度が増大し、境界層内の金属原子濃度が上昇することにより粒子の成長速度が増加するため、また核生成速度が増加することによって考えられる。さらに、温度上昇により幾何標準偏差もわずかながら増加しているが、これは、温度増加による核生成数の増加による凝集頻度の増加あるいは、気流中での蒸気濃度が高いためサンプリングプレート上での粒子成長があるためと考えられる。

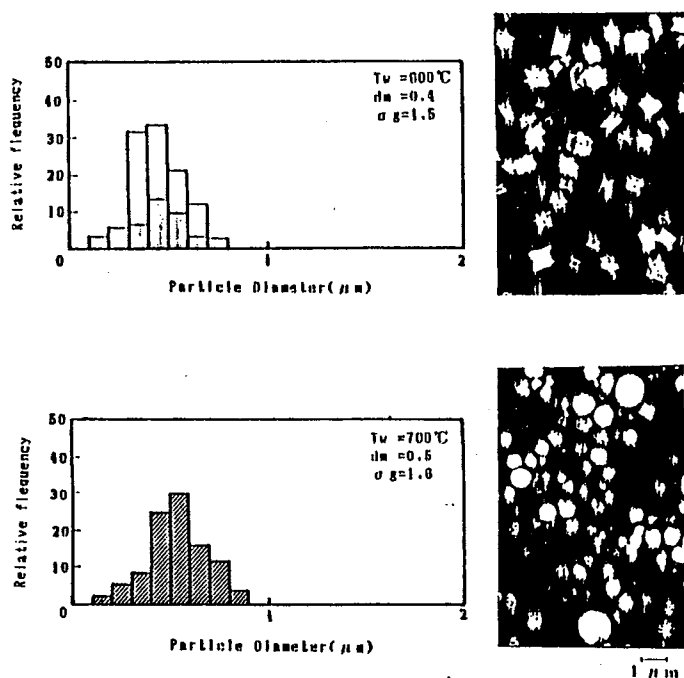
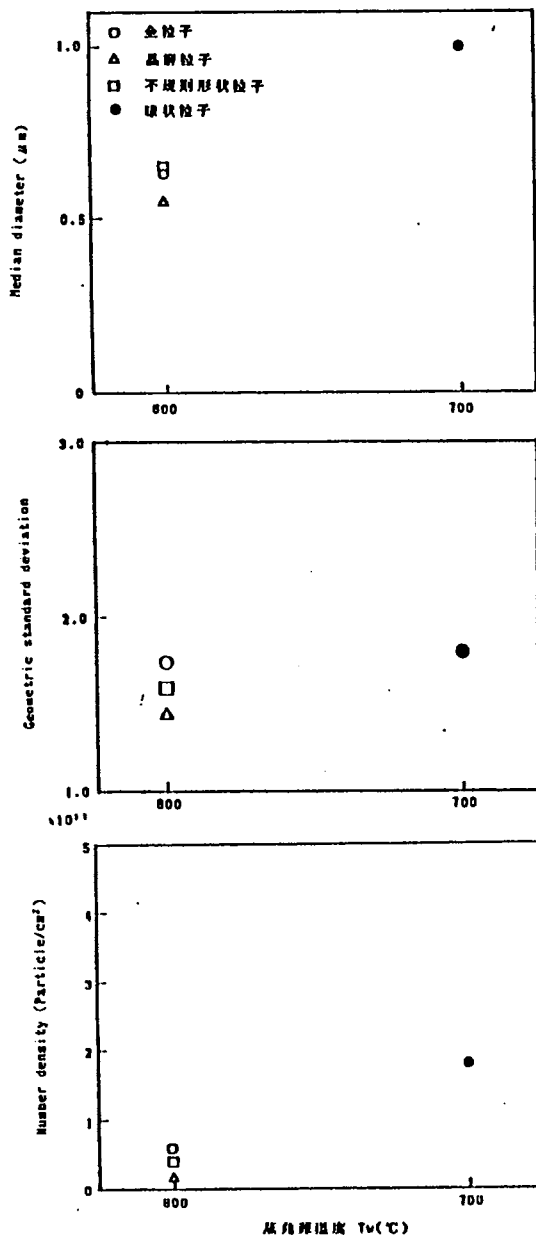
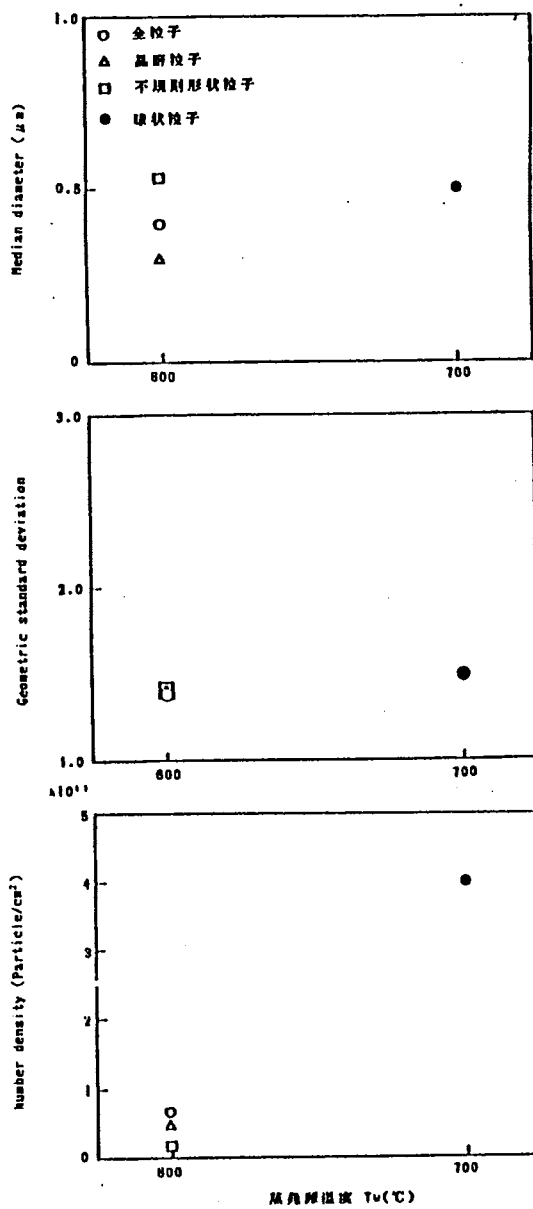


図2-6 観察写真(蒸発源温度による変化)



(a)



(b)

図 2-7 蒸発源温度による微粒子形状の変化

(2) ガス流速の影響 図2-8に、ガス圧力、蒸発源温度一定のもとガス流速を変化させた場合の顕微鏡写真をヒストグラムとともに示す。図2-9(a)(b)に $T_w=600^\circ\text{C}$ および 700°C , $P_{Ar}=100\text{Torr}$ において、主流速度 U を 2.4, 3.6, 4.8 m/s と変化させたときのメジアン径, 粒子数密度, 幾何標準偏差の変化を示す。粒子性状については、流速による違いは顕著ではないが、僅かに流速が速いものほど晶壁単結晶粒子が多くみられる。

一方、微粒子特性として、メジアン径は流速増加にともないやや減少の傾向をまた、粒子数密度は、わずかながら増加の傾向を示す。これは流速の増加により気流中における粒子の滞在時間が短くなり、その結果成長時間と凝集時間が短くなるためであると考えられ、不規則粒子の径の増加よりも裏づけられる。また、境界層内の核生成速度は流速にかかわらず一定であると考えられるが、流速が遅い場合には気流中における滞在時間が長いから、凝集の頻度が高く数密度が減少するためであると考えられ、そのため、幾何標準偏差も、流速の増加に伴いやや減少の傾向を示す。

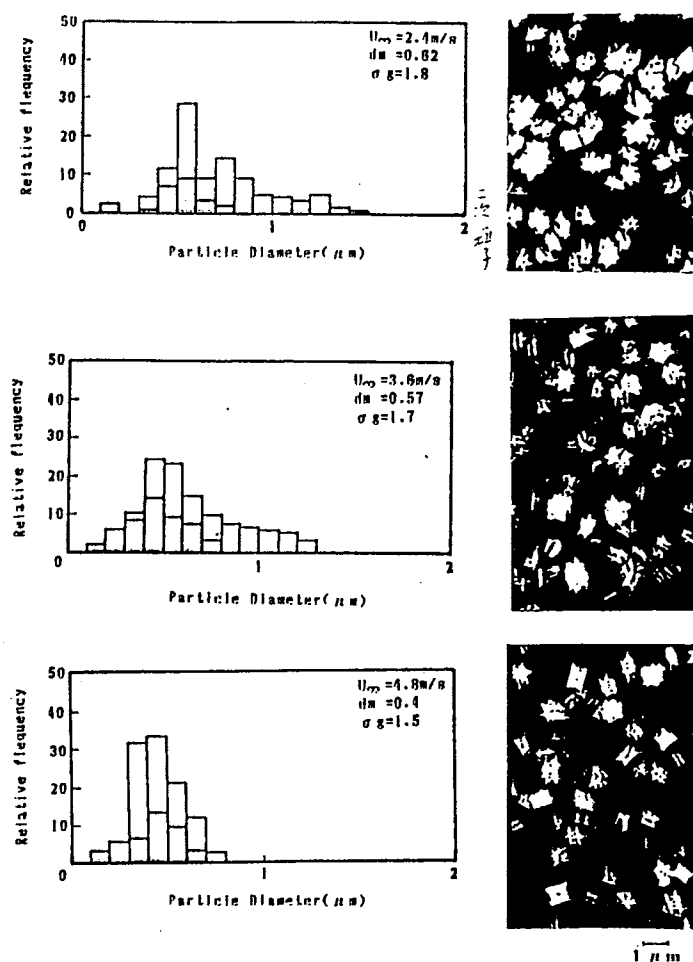
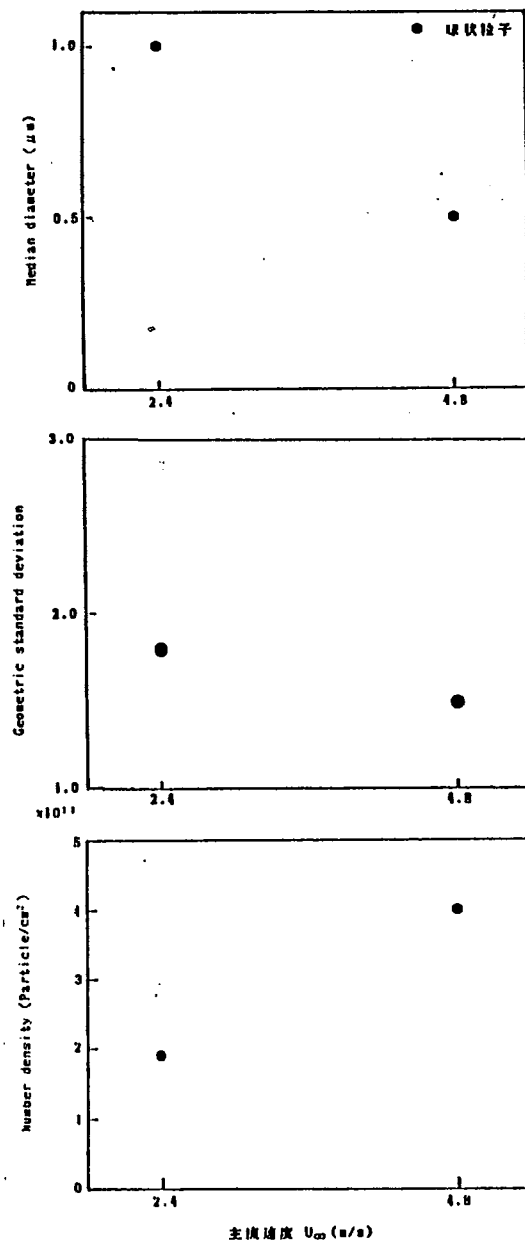
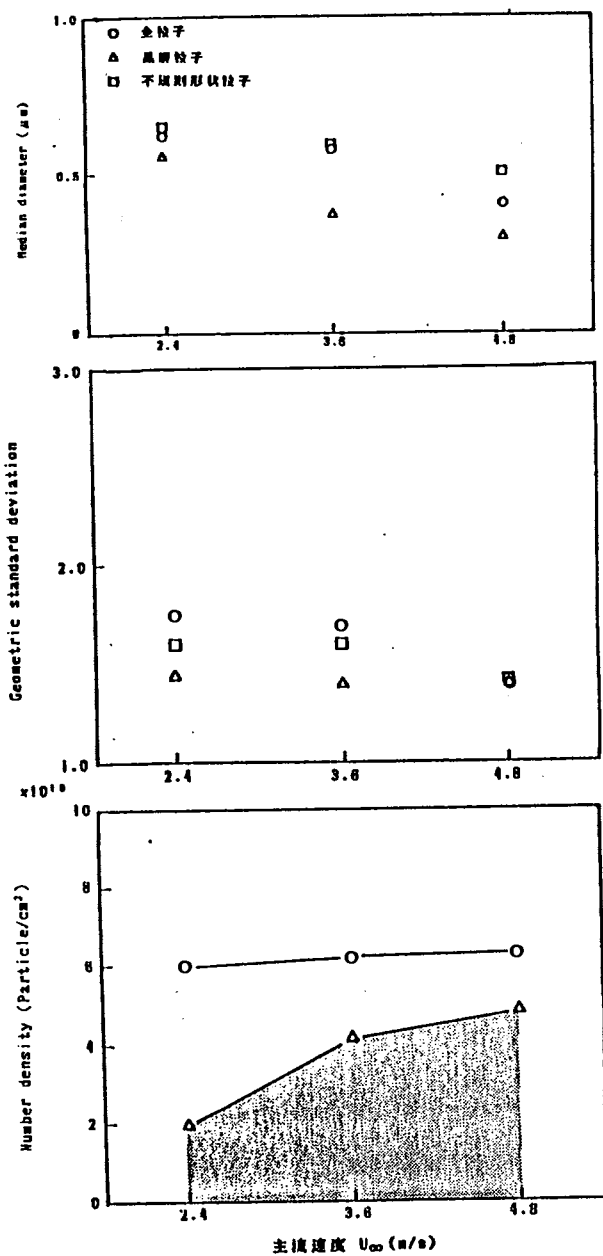


図2-8 観察写真 (ガス流速による変化)



(a) (b)

図 2-9 ガス流速による微粒子形状の変化

(3) 不活性ガス圧力による影響 図2-10に、ガス流速、蒸発源温度一定のもとガス圧力を変化させた場合の顕微鏡写真をヒストグラムとともに示す。図2-11(a)(b)に $T_w=600^\circ\text{C}$, $U=2.4\text{m/s}$ および 4.8m/s 不活性ガス圧力 P_{Ar} を50, 100, 200 Torrと変化させたときのメジアン径, 粒子数密度, 幾何標準偏差の変化を示す。粒子性状については, ガス圧力増加に伴い晶壁粒子の割合が減少し凝集不規則形状粒子が増加している。また, 微粒子特性として, メジアン径は圧力増加に対して増加し, 粒子数密度は逆に減少する傾向を示す。これは, 圧力増加により金属原子とアルゴンガス原子の衝突率が増加することにより粒子成長域内に金属蒸気が閉じ込められやすくなり成長速度が増加するため, また, 圧力増加に伴い, 晶癖粒子の割合が減少し不規則粒子が増加することから, 圧力増加に伴い凝集の頻度が増加するためと考えられる。幾何標準偏差は, 特に100Torr付近で大きくなるがこれは, 不規則粒子と晶癖粒子の粒径幅が広がるためであり, 主流速度が増加するにつれて減少する。

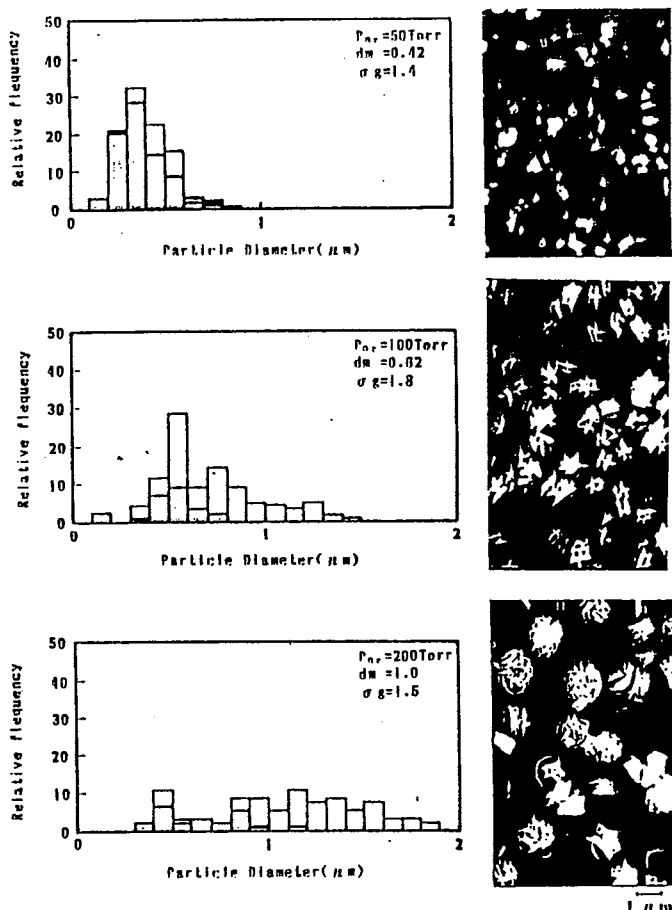


図2-10 観察写真(ガス圧力による変化)

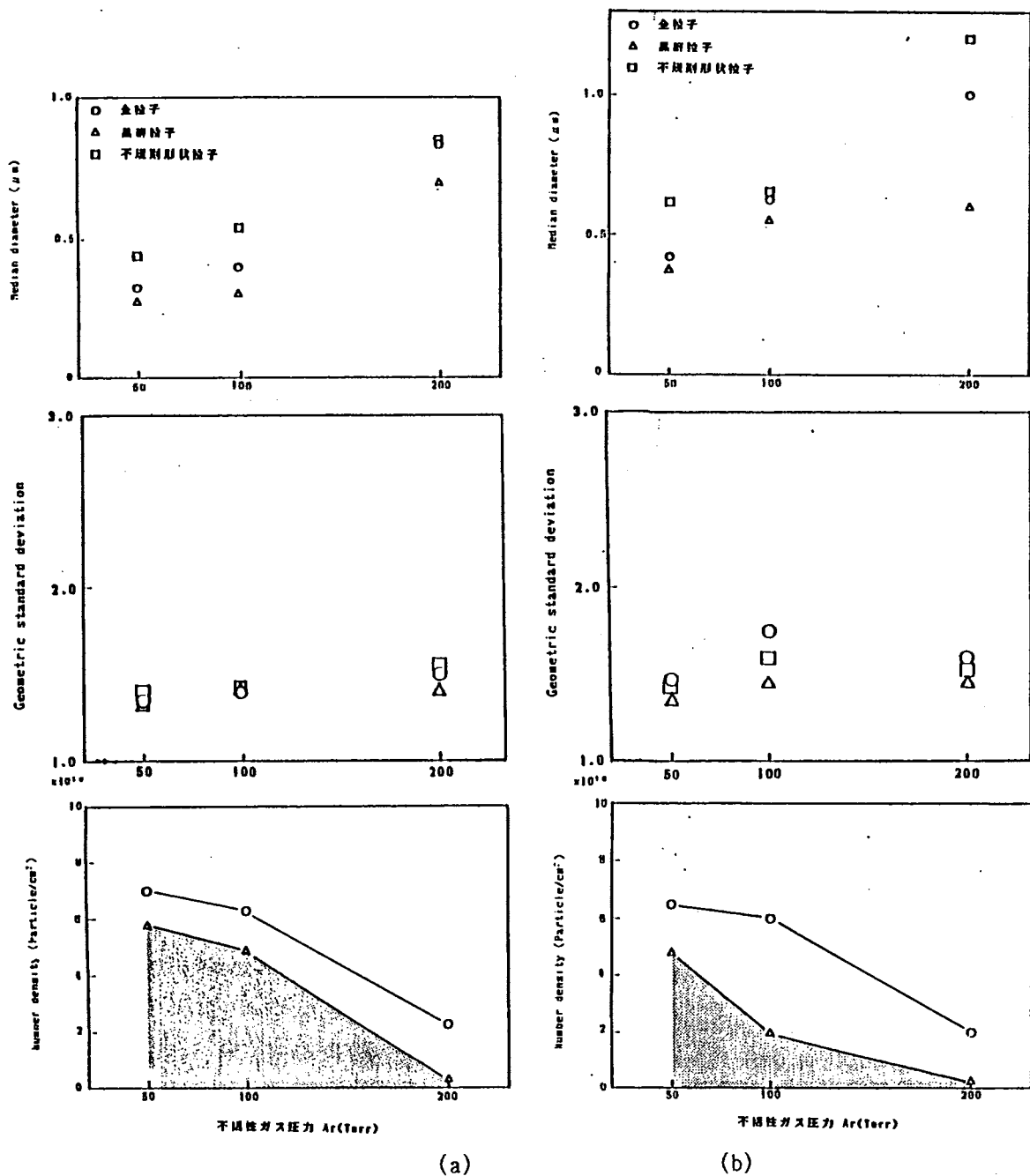


図 2-11 ガス圧力による微粒子形状の変化

5. 結 言

G E T法による製造微粒子の性状・特性について、実験的に追究し、以下に明らかにされた事項を記す。

(1) 製造微粒子は、六角形あるいは蝶型の投影面を呈し、3次元的形状としてZn特有のつづみ型の晶壁を有する単結晶粒子、円形の投影面を呈する球形粒子、結晶成長により多数の2次元核が結晶面上で生成・成長した不規則形状粒子、凝集により晶癖粒子が合体し粒子表面に多くの凹凸、また針状の突起が見られる不規則形状粒子の4つの形状のものからなる。

操作パラメータの影響としては、

(2) 蒸発源温度上昇に伴い核生成速度の増加により、粒子数密度は指数的に増大し、また、メジアン径も成長速度の増加により大きくなる傾向を示す。

(3) 主流速度の増加に対しては、粒子の気流中での滞在時間が短くなるため、成長および凝集時間が短くなるため、粒子径は減少し粒子数密度は増加する。

(4) 圧力の増加に対しては、金属原子とガス分子の衝突が増加することにより粒子成長域内に金属蒸気が閉じ込められやすくなるため粒子径は大きくなり、粒子数密度は減少する。

Ⅲ. 理論解析

1. 緒 言

本章では、超微粒子生成の基本的素過程となる核生成、粒子成長、粒子の動力学についての基礎理論を示し、不活性ガス雰囲気中の強制対流場を対象とした超微粒子の生成プロセスについて、凝縮性気体を含む対流場、特に熱力学的不安定場における熱・物質同時移動の取扱いのもと移動速度論的に解析する。最終的には、理論解析結果と in situ な実験によって得られた粒子径および粒子数密度に関する実験結果との比較検討により、微粒子生成機構について明らかにする。

2. 超微粒子生成を伴う場の速度論

(1) 基礎理論

微粒子の生成は、気相中に含まれる凝縮性気体(ここでは金属原子)の過飽和に基づくものであるが、臨界となる過飽和度 $S_{crit} = P_{crit}/P_{sat}$ は外部核の存在の有無、核の性質、分子のゆらぎ等に関連し、自己核生成で代表される臨界過飽和モデルと外部核生成による飽和モデルの両モデルが理論の根底となる。本研究で対象としている系においては外部核が比較的少ないと考えられるので、ここでの議論はゆらぎにより分子が多数集合して核を生成する自己核生成に基づく臨界過飽和モデル(Critical Supersaturation Model : CSM)に限定される。

次に、発生した微粒子が気流中で輸送される過程において周囲が過飽和状態にある場合には蒸気の付着により粒子は成長し、さらにこれらの微粒子相互の衝突のため、凝集体による成長も生じる。そして最終的には、このように生成した微粒子が気流から分離・捕集される。

以上のような微粒子の生成機構と輸送・成長過程を模式的に示すと、図3-1のようになり、以下にこれら各過程についての基礎理論を詳述する。

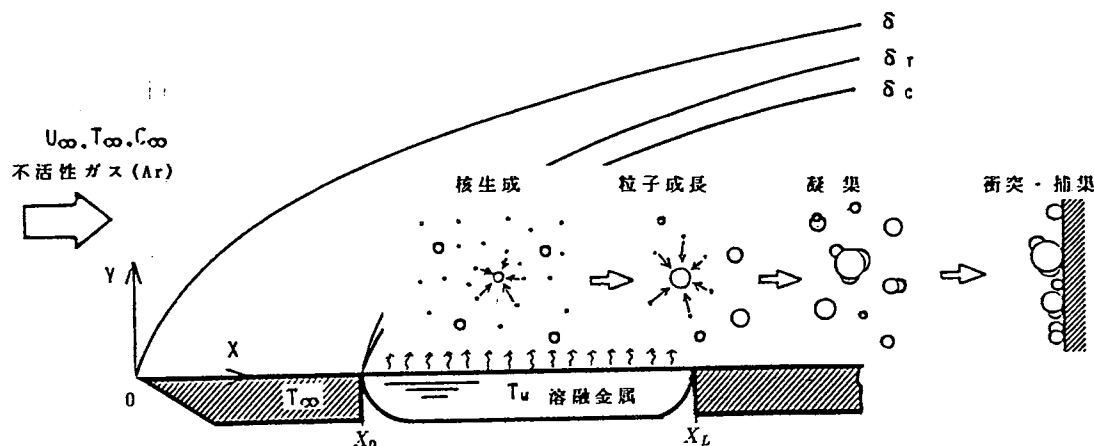


図3-1 物理・座標系

a) 自己核生成と臨界過飽和モデル

実際の蒸気圧 P_v が温度に対する飽和蒸気

圧 P_v より大きい過飽和状態では、原子が凝集しクラスターを生成する。

クラスターの生成過程は分子運動論により説明される。即ち、過飽和状態にある金属原子はブラウン運動をし、不活性ガス原子との衝突により運動エネルギーが減衰され、解離確立の低下により単原子(monomer)が集めたクラスター(3~4nm, 10^3 particles)を形成する。核生成に対するモデルには、モノマーによる粒子生成を仮定した(i)古典的核生成モデル(classical nucleation model)とモノマーの凝縮以外にクラスター間の凝集も考慮した(ii)凝縮モデル(coagulation model)があるが、ここでは対流場での連続体としての取扱いが可能な古典的モデルを用いる。即ち、

半径 r の球状クラスターを生成する場合の自由エネルギー変化 ΔF_r は次式で与えられる。

$$\Delta F_r = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f_v \quad (3-1)$$

<蒸気相を基準とした自由エネルギー変化>

$$\Delta f_v = -\frac{kT}{V\beta} \ln\left(\frac{p}{p_{\text{sat}}}\right) \quad (\text{Kelvin's eq.}) \quad (3-2)$$

ここで、 σ は液滴の表面エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 V は液相において1分子の占める体積である。式(2-1)の ΔF_r は、半径 r との関係において半径 r^* のところで極大値 ΔF_{r^*} をとる。 $r < r^*$ のクラスターは不安定で蒸発しやすく、一方 $r > r^*$ のクラスターは安定な核となる。ここで、 r^* は臨界半径、そのクラスターは臨界核と呼ばれ、 r^* は次式で与えられる。

$$r^* = \frac{2\sigma M}{RT\rho \ln(p/p_{\text{sat}})} \quad (\text{Thomson-Gibbs' eq.}) \quad (3-3)$$

ここで、 M は蒸気の分子量、 R はガス定数、 ρ は密度である。

ただし、蒸気からの結晶核生成の場合は、結晶の表面エネルギーは結晶面により、また表面に存在するkinkの数により異なる。表面エネルギーが結晶面によって異なることを考慮すると、結晶の全表面エネルギーは $\sum \sigma_i A_i$ となる。ここで、 σ_i 、 A_i はそれぞれ i なる結晶面の表面張力と面積である。各結晶面についての σ_i の値は未知であるので、 $\sum \sigma_i A_i$ は近似的に液滴核のように扱われる。

従って、核生成速度 I は、 n 個の臨界クラスターにモノマーが1個付着する過程の速度として次式で与えられる。

$$I = Z_c (4\pi r^2) \frac{p_v}{2\pi m k T} \frac{p_v}{k T} \exp\left(-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}\right) \quad (3-4)$$

(Zeldovich-Becker-Doering's eq.)

b) 微粒子の成長 過飽和金属原子と微粒子が混在するとき、原子は微粒子に付着し、微粒子は成長する。図3-2に示すように、金属原子は半径 r の微粒子表面から平均自由行程までの領域(Kundsen region)では分子衝突により移動し、この外側の領域(Continuum region)では自己拡散により移動する。各領域における単位時間あたりの物質移動量は次式で与えられる。

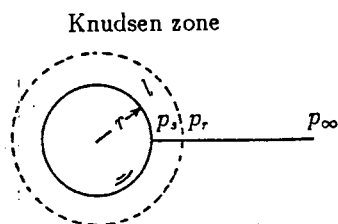


図3-2 粒子成長モデル

○ $r_0 < r < r_{0+1}$: Kundsen region

$$\Phi_{r0} = 4 \pi r_0^2 \xi \left(\frac{M}{2 \pi R T} \right)^{1/2} (p_r - p_s) \quad (3-5)$$

○ $r > r_{0+1}$: Continuum region

$$\Phi_{r0+1} = 4 \pi (r_{0+1})^2 \alpha M \frac{M(p_\infty - p_r)}{R T} \quad (3-6)$$

いま、蒸気の輸送が定常状態とすれば、拡散輸送は次の拡散方程式で表わされる。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{d p}{d r} \right) = 0 \quad (3-7)$$

境界条件は、

$$r = r_{0+1} \quad ; \quad p = p_r$$

$$r = \infty \quad ; \quad p = p_i$$

で与えられる。式(3-7)を境界条件のもとで解くと次式が得られる。

$$\frac{p - p_i}{p_r - p_i} = \frac{r_{0+1}}{r} \quad (3-8)$$

式(3-8)を r で微分すると、

$$\frac{d p}{d r} = - \frac{(r_{0+1})(p_r - p_i)}{r^2} \quad (3-9)$$

となり、従って、 α_n は次式で与えられる。

$$\alpha_n = - \frac{D (d p / d r) r_{0+1}}{p_r - p_i} = \frac{D}{r_{0+1}} \quad (3-10)$$

式(3-5)および(3-6)で、両者の連続性から $\Phi_{r0} = \Phi_{r0+1}$ とすれば次式が得られる。

$$p_i - p_r = \frac{r_0^2 \xi}{(r_0 + 1) D} \left(\frac{R T}{2 \pi M} \right)^{1/2} \frac{p_i - p_s}{1 + \frac{r_0^2 \xi}{(r_0 + 1) D} \left(\frac{R T}{2 \pi M} \right)^{1/2}} \quad (3-11)$$

式(3-9)に式(3-10), (3-11)を代入すれば粒子質量 m の時間変化が次式で与えられる。

$$\frac{d m}{d t} = \frac{4 \pi r_0^2}{R T} \frac{D M (p_i - p_s)}{\frac{D}{\xi} \left(\frac{2 \pi M}{R T} \right)^{1/2} + \frac{r_0}{1 + 1/r_0}} \quad (3-12)$$

従って粒子半径の時間変化 $dr/d\theta$ は,

$$\frac{d r}{d \theta} = \frac{\Phi}{4 \pi r_0^2 \rho_L} = \frac{1}{\rho_L R T} \frac{D M (p_i - p_s)}{\frac{D}{\xi} \left(\frac{2 \pi M}{R T} \right)^{1/2} + \frac{r_0}{1 + 1/r_0}} \quad (3-13)$$

で与えられる。

c) 粒子の動力学 一般に気流中に浮遊する粒子は様々な力を受け、気流の速度とは異なった速度で運動し輸送される。ここでは単一粒子に対し、作用する種々の力について述べる。

通常の対流場において粒子に作用する力には、粒子径および場のポテンシャルに関連して、(I)抗力(粘性抵抗)、(II)重力、(III)浮力、(IV)媒質気体の温度勾配による力(熱泳動)、(V)濃度勾配による力(拡散泳動)、(VI)圧力勾配による力、(VII)表面摩擦によるエネルギー損失に伴う力、等が考えられる。これらの中で(VI)、(VII)の力は他に比して微小であり一般には無視できる。以下に各項について詳述する。

(I) 抗力(粘性抵抗) F_D

ストークスの式を補正した次式で与えられる。

$$F_D = 6 \pi \mu r v / C_C \quad (3-14)$$

ここで v は媒質気体に対する粒子の相対速度、 μ は媒質気体の粘性係数であり、 C_C はCunninghamの補正係数である。

(II) 重力による力 F_g

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 \gamma_p \quad (3-15)$$

(III) 浮力 F_B

$$F_B = \frac{4}{3} \pi r^3 \gamma_g \quad (3-16)$$

ここで、 r は粒子半径、 γ は粒子の比重量、 γ は媒質気体の比重量である。

(IV) 媒質気体の温度勾配による力(熱泳動)

気体に浮遊している粒子に温度勾配が存在すると、粒子は高温側の媒質気体分子から、低温側よりも大きな運動量を与えられ、その結果高温側から低温側に向かって力を受けて移動する。これを、熱泳動という。この現象により冷たい物体表面には粒子が沈着する。粒子径が、気体の平均自由行程とほぼ同じ大きさである場合にはCawoodが温度勾配による力を高温、低温両側の気体分子の衝突による運動量の差として求め、一方、式(3-14)より摩擦力 F_D を用いて次式を与えている。

$$v_T = - \frac{r p \lambda}{12 \mu T} \left(1 + A \frac{\lambda}{r} \right) \frac{dT}{dx} \quad (3-17)$$

ここで、 v_T ; 媒質との相対速度

p ; 圧力

ここで、蒸発面上の境界層内 1mmで 100℃変化すると考えると、 $v_T = 1.0 \times 10^{-3}$ (m/s)となる。

また、式(3-17)より、温度勾配による力 F_T は、

$$F_T = \frac{\pi d^2 p \lambda}{2 T} \frac{dT}{dx} \quad (3-18)$$

以上の微粒子に作用する各外力について、粒径との関係で図3-3に示す。これより、粒子径0.5 μm 程度の微粒子は(II)，(III)，(IV)の力による影響をほとんど受けず、また粒子の慣性力も小さいことから生成直後に気流速度と同一の速度で運動するものと考えられる。

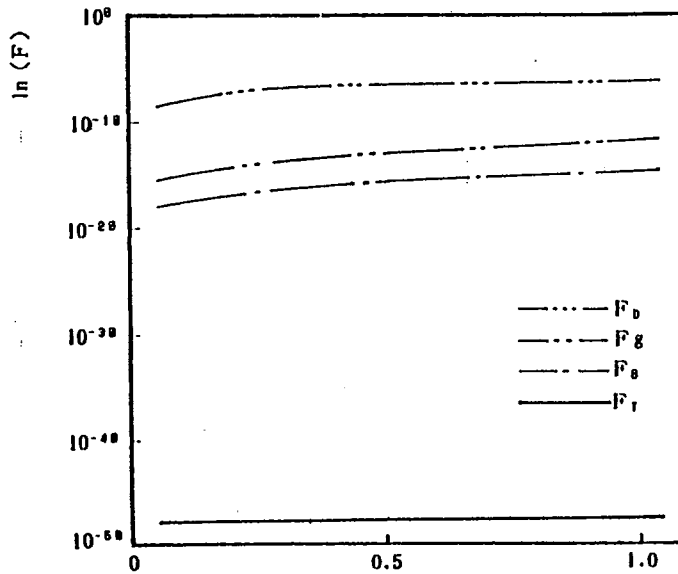


図3-3 粒子に作用する力と粒子径 $r(\mu\text{m})$

d) 微粒子の凝集体 微粒子の凝集については、ブラウン運動、速度勾配、乱流場によるもの等が挙げられる。本実験の系において、特に、ブラウン運動による凝集が重要となるため、これについて詳述する。

拡散衝突による微粒子の凝集についてはSmoluchowskiの理論的取り扱いにより以下のように考えられる。いま、半径 r_1 ， r_2 ，粒子数濃度がそれぞれ n_1 ， n_2 からなる気流中に浮遊している微粒子を考える。半径 r_1 の微粒子に対し半径 r_2 の微粒子がブラウン運動によって拡散衝突するときの単位時間あたりの衝突数は次式で表わせる。

$$p_{12} = r_{12} D_2 n_2 \quad (3-19)$$

ここで、 $r_{12} (=r_1 + r_2)$ ：衝突有効半径

従って、単位体積当たりの全微粒子の衝突数は、

$$P = p_{12} n_1 = 4 \pi R_{12} D_{12} n_1 n_2 \quad (3-20)$$

実際には半径 r_1 の微粒子もブラウン運動によって運動しているので、この場合の有効拡散係数 D_E は半径 r_1 ， r_2 の微粒子の平均2乗飛程を、 Δx_1^2 ， Δx_2^2 とすると、

$$2 D_E = (\Delta x_1 + \Delta x_2)^2 = \Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 \quad (3-21)$$

すなわち、 $D_E = D_1 + D_2$ であるので、

$$P_{12} = 4 \pi (r_1 + r_2) (D_1 + D_2) n_1 n_2 \quad (3-22)$$

単分散粒子(同一半径 r ，粒子数濃度 n の時)， $r_1 = r_2 = r$ ， $D_1 = D_2 = D$ となるので、

$$P = P_{12} / 2 = 8 \pi D r n^2 \quad (3-23)$$

1回の衝突凝集によって2個の粒子が失われ、新しく1個の粒子が生成されるので、衝突凝集の確率が粒径にかかわらず一定であるとすれば、粒子数濃度の変化は、

$$\frac{d n}{d t} = -K_0 n^2 \quad (3-24)$$

ここで、

$$K_0 = 8 \pi D r = \frac{4 k T}{3 \mu} \left(1 + A \frac{\lambda}{r}\right) \quad (3-25)$$

となり、これを半径 r の粒子の凝集定数という。

式(3-24)を $t = 0$ で $n = n_0$ の初期条件のもとで解くと次式が得られる。

$$n = \frac{n_0}{1 + K_0 n_0 t} \quad (3-26)$$

凝集による個数濃度の減少の直接的な結果として粒径は増加する。閉じた系内の粒子の質量は一定であり、単位体積あたりの質量も凝集によって変化することはない。凝集した粒子も球形であるとし、初期の粒子径 d_0 ，時刻 t における粒子径 $d(t)$ ，粒子密度 ρ_p とすれば、

$$n_0 \rho_p \frac{\pi}{6} d_0^3 = n \rho_p \frac{\pi}{6} (d(t))^3 \quad (3-27)$$

従って、

$$d(t) = d_0 (1 + K_0 n_0 t)^{1/3} \quad (3-28)$$

となり、粒径の時間変化が得られる。

ただし、粒径が小さくなって $2r \ll \lambda$ となると、粒子表面から λ の領域内ではガス分子の衝突と似た取り扱いが必要となる。この場合、凝集定数を K とすると、

$$K = K_0 \beta \quad (3-29)$$

ここで、

$$\beta = 1 + 4 D / r G \quad (3-30)$$

G : ガスの平均速度

e) 粒子の捕集 粒子分散系から粒子を捕集するためには、粒子と流体との間に相対運動を起こさせる何らかの外因を要する。すなわち、粒子を流線からはずれて壁方向に移動させることが必要となる。その要因としては、粒子自身の

動力学的性質である慣性とブラウン運動，およびエネルギー勾配場としての熱泳動力などがあげられる．以下に各々について説明する．

(i) 慣性捕集

流れている流体の速度ベクトルが急に变化すると，これまで流体と同じ運動をしていた粒子は流れに追随できず流体との間に速度差が生ずる．このような粒子の動力学的性質を慣性と呼ぶ．慣性による粒子の衝突効率 S_{tk} はストークス数 $S_{tk} = C_c \rho_p d^2 u / 9 \mu D$ のみの関数となる． d は粒子直径， u は流速， μ は粘性係数， D は物体代表長さである．いま，直径 $0.5 \mu\text{m}$ の粒子が直径 6mm の円板に 1m/s の速度で衝突するとすると $S_{tk} = 4.3 \times 10^{-6}$ となり，慣性捕集はほとんど期待できないことがわかる．

(ii) ブラウン運動

気体に浮遊する粒子は小さくなると分子運動と類似のランダム運動が活発となる．このため，壁近傍では分子拡散の場合と同様，濃度勾配が生じ，粒子は壁方向へ拡散する．これをブラウン拡散と呼ぶ．いま，無限媒体中でブラウン運動する粒子の t 秒間の絶対平均変位を x_B とすると，

$$x_B = \frac{4 D T}{\pi} = \frac{4 C_c k T}{3 \pi^2 \mu d} \quad (3-31)$$

ここで， $D = C_c k T / 3 \pi \mu D$ はブラウン拡散係数である． $T = 373 (\text{K})$ の Ar ガス中で考えると $x_B = 4.99 \times 10^{-11} \text{m}$ と極めて小さく，ブラウン運動による捕集もほとんど期待できないことが判る．

(iii) 熱泳動

本研究で対象としているような微細な粒子の場合には，捕集面を冷却して熱泳動力により捕集を行なうのが一般的である．基礎理論については上述した通りであるが，仮に冷却面近傍 1mm で 50°C 変化すると考えると，本実験の系では $V_T = 1.2 \times 10^{-3} \text{m/s}$ となる．

以上より，本研究で対象としている粒径 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度の微粒子の場合は熱泳動による捕集が有効であると言える．

(2) 粒子の成長を伴う場の速度論

a) 物理モデルと基礎方程式

本解析で取り扱う物理モデルおよび座標系を図3-1に示す。主流速度 U ，温度 T ，蒸気濃度 ρ_v ($Z=0$)の層流強制対流場に置かれた長さ λ_0 の非加熱の助走部を有する，長さ λ_h で温度 T_w の一様加熱蒸発面からの熱・物質移動について解析する。即ち，温度・濃度共存場での熱力学的不安定（過飽和）にもとづく自己核生成，および微粒子の成長を含めた解析を行い，また，粒子数密度分布，粒系分布，蒸発量なども算出する。

図3-4に，臨界過飽和モデルにもとづく，対流中に置かれた熔融金属蒸発面上に形成される境界層内の蒸気圧プロフィールを示す。実線は金属蒸気の蒸気圧を示し，破線は温度場に対する飽和蒸気圧を示す。また，一点鎖線は自己核生成のための臨界過飽和蒸気圧 ($I=1$) を示す。同図(a)の場合，境界層内のあらゆる位置においても実際の蒸気圧は臨界過飽和蒸気圧よりも小さく自己核生成の可能性はない。しかし，同図(c)の状態では，スマッシング部分において実際の蒸気圧が臨界過飽和蒸気圧を超えており，この領域で自己核生成，即ち微粒子が生成可能となる。同図(b)がその限界を表わし，自己核生成のための臨界条件としては，実際の蒸気圧分布が臨界過飽和蒸気圧分布と接する条件（図中のN点）で次式により与えられる。

$$\frac{dp}{dy} = \frac{dp_{crit}}{dy}, \quad p_N = p_{crit,N} \quad (3-32)$$

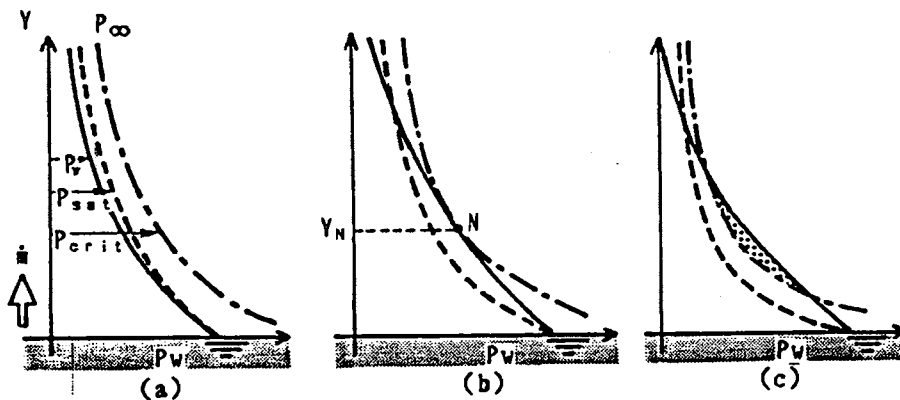


図3-4 境界層内蒸気プロフィール

解析にあたり、次の仮定をおく。

- (1) 流れは層流二次元定常流である。
- (2) 流体は粘性流で境界層近似が成立する。
- (3) 物性値の温度に対する変化を無視し一定とする。
- (4) 加熱（蒸発）開始点では温度、濃度は一様である。
- (5) 加熱（蒸発）面の表面温度は一様かつ一定である。
- (6) 物質移動による界面移動は無視する。
- (7) 粒子の気流に対する相対速度はない。
- (8) 粒子凝集、融合はない。
- (9) 粒子は加熱面からの輻射の影響を受けない。

[基礎方程式]

・エネルギー収支式

$$\rho C_p (u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y}) = \frac{\partial}{\partial y} (\lambda \frac{\partial T}{\partial y}) + L_v \dot{\rho} \quad (3-33)$$

・蒸気物質収支式

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_v u) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho_v v) = D_v \frac{\partial^2 \rho_v}{\partial y^2} - \dot{\rho} \quad (3-34)$$

・粒子物質収支式

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_d u) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho_d v) = D_d \frac{\partial^2 \rho_d}{\partial y^2} + \dot{\rho} \quad (3-35)$$

・分散粒子群の質量密度

$$\rho_d = \frac{4}{3} \pi f \rho_l r^3 \quad (3-36)$$

・ガス-蒸気-粒子の密度の関係

$$\rho = \rho_v + \rho_g + \rho_d = \rho_g + \rho_d \quad (3-37)$$

ここで、基礎方程式中の $\dot{\rho}$ は

$$\dot{\rho} = 4 \pi r^2 \rho_l f (dr/d\theta) \quad (3-38)$$

$$\frac{dr}{d\theta} = \frac{1}{\rho_l R T} \frac{D_v M (p_s - p_g)}{\xi \left(\frac{2 \pi M}{R T} \right)^{1/2} + \frac{r_0}{1 + l/r_0}} \quad (3-39)$$

p_s は、粒子表面蒸気圧でありKelvinの式より、 l は蒸気分子の平均自由行程であり次式で与えられる。

$$p_s = p_{\text{sat}}(T) \exp \left(\frac{2 \sigma M}{\rho_l R T r} \right) \quad (3-40)$$

$$I = 0.709 \nu (\pi M / R T)$$

[境界条件]

$$y = \infty \quad ; \quad T = T_i, \quad \rho_v = 0, \quad \rho_d = 0$$

$$y = 0$$

$$0 < x < x_0 \quad ; \quad T = T_i, \quad \rho_v = 0, \quad \rho_d = 0$$

$$x_0 < x < x_L \quad ; \quad T = T_i, \quad \rho_v = \rho_{v \text{ sat}}, \quad \rho_d = 0 \quad (3-41)$$

$$x > x_L \quad ; \quad \partial T / \partial y = 0, \quad \partial \rho_v / \partial y = 0$$

$$p_v > p_{v \text{ crit}} \text{ かつ } I = 0$$

$$\dot{\rho} = \frac{4}{3} \pi r^{*3} I$$

ここで I , r^* は古典的核生成モデル (Zeidovich-Becker-Doring の式) および (Tomsson-Gibbs の式) によって与えられる次の核生成速度式および臨界半径である。

$$r^* = \frac{2 \sigma M}{R T \rho_L \ln(p_v / p_i)} \quad (3-42)$$

$$I = Z_c (4 \pi r^{*2}) \frac{p_v}{(2 \pi m k T)^{1/2}} \frac{p_v}{k T} \exp \left(- \frac{4 \pi \sigma r^{*2}}{3 k T} \right) \quad (3-43)$$

また、亜鉛の飽和気圧 $p_{\text{sat}}(T)$ は, Clausius-Clapeyron の式より

$$p_{\text{sat}}(T) = \exp(19.589 - 15035/T) \quad (\text{Torr}) \quad (3-44)$$

式(3-43)において, $I = 1$ (Particle/cm³) としたときの臨界過飽和気圧

$$\begin{aligned} p_{v, \text{crit}}(T) &= S_{\text{crit}}(T) p_{\text{sat}}(T) \\ &= \exp(15.486 - 8308/T) \quad (\text{Torr}) \end{aligned} \quad (3-45)$$

となる。

以上の基礎方程式および境界条件より, 場の温度 T および蒸気濃度 ρ_v が得られ
その結果, 蒸発面からの質量流速は次式より,

$$m = -D_w \frac{\partial \rho_v}{\partial y} \quad (3-46)$$

[無次元基礎式]

解析に際し, 次の無次元数を用いる。

$$X = u i x / \nu, \quad Y = y / x \cdot R_0, \quad U = u / u_i, \quad V = v / u_i Z$$

$$\Theta = (T - T_i) / (T_w - T_i), \quad C = \rho_v / \rho_{vw}, \quad W = \rho_d / \rho_{vw}$$

$$H I = \frac{\rho_{vw} L_v}{\rho (T_w - T_i) C_0} \quad (3-47)$$

$$\dot{Z} = \frac{\nu \rho}{u_i^2 \rho_{vw}}$$

前述の無次元数を用いて、基礎式及び境界条件を無次元化すると、以下のようになる。

・エネルギー収支式

$$U \frac{\partial \Theta}{\partial X} + V \frac{\partial \Theta}{\partial Y} = \frac{1}{Pr} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial Y^2} + H_1 \dot{Z} \quad (3-48)$$

・蒸気物質収支式

$$U \frac{\partial C}{\partial X} + V \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{1}{Sc} \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} - \dot{Z} \quad (3-49)$$

・粒子物質収支式

$$U \frac{\partial W}{\partial X} + V \frac{\partial W}{\partial Y} = \dot{Z} \quad (3-50)$$

[境界条件]

$$Y = \infty \quad ; \quad \Theta = 0 \quad , \quad C = 0 \quad , \quad W = 0$$

$$Y = 0 \quad ;$$

$$0 < X < X_0 \quad ; \quad \Theta = 0 \quad , \quad C = 0 \quad , \quad W = 0 \quad (3-51)$$

$$X_0 < X < X_L \quad ; \quad \Theta = 1 \quad , \quad C = 0 \quad , \quad W = 0$$

$$X > X_L \quad ; \quad \partial \Theta / \partial Y = 0 \quad , \quad \partial W / \partial Y = 0$$

b) 数値解析

前節に示した基礎方程式を陰的差分法を用いて解析する。

温度および濃度分布は蒸発面近傍，加熱（蒸発）開始点および終了点付近で大きな勾配をもつことから，精度を上げるために差分格子をX, Y 方向共に不等間隔で分割すると共に，前述の領域において特に細分化した．差分格子を図3-5に示す．Y方向には中心差分，X方向には後退差分近似を用い，無次元基礎式を差分近似に変換し，数値解析を行う．

[差分近似式]

・エネルギー収支式

$$U_{i,j} = \frac{\Theta_{i,j} - \Theta_{i-1,j}}{\Delta X_{i-1}} + V_{i,j} \left\{ \frac{1}{\Delta Y_i + \Delta Y_{i-1}} \left(\frac{\Delta Y_{i-1}}{\Delta Y_i} \Theta_{i,j+1} + \frac{\Delta Y_i}{\Delta Y_{i-1}} \Theta_{i,j-1} \right) + \frac{\Delta Y_i - \Delta Y_{i-1}}{\Delta Y_i \Delta Y_{i-1}} \Theta_{i,j} \right\} \\ = \frac{2}{Pr} \frac{\{\Delta Y_{i-1} \Theta_{i,j+1} + \Delta Y_i \Theta_{i,j-1} - (Y_i + Y_{i-1}) \Theta_{i,j}\}}{\Delta Y_i \Delta Y_{i-1} (\Delta Y_i + Y_{i-1})} + H_{i,j} \dot{Z}_{i,j}$$

・蒸気物質収支式

$$U_{i,j} = \frac{C_{i,j} - C_{i-1,j}}{\Delta X_{i-1}} + V_{i,j} \left\{ \frac{1}{\Delta Y_i + \Delta Y_{i-1}} \left(\frac{\Delta Y_{i-1}}{\Delta Y_i} C_{i,j+1} + \frac{\Delta Y_i}{\Delta Y_{i-1}} C_{i,j-1} \right) + \frac{\Delta Y_i - \Delta Y_{i-1}}{\Delta Y_i \Delta Y_{i-1}} C_{i,j} \right\} \\ = \frac{2}{Sc} \frac{\{\Delta Y_{i-1} C_{i,j+1} + \Delta Y_i C_{i,j-1} - (Y_i + Y_{i-1}) C_{i,j}\}}{\Delta Y_i \Delta Y_{i-1} (\Delta Y_i + Y_{i-1})} - \dot{Z}_{i,j}$$

・粒子物質収支式

$$U_{i,j} = \frac{W_{i,j} - W_{i-1,j}}{\Delta X_{i-1}} + V_{i,j} \left\{ \frac{1}{\Delta Y_i + \Delta Y_{i-1}} \left(\frac{\Delta Y_{i-1}}{\Delta Y_i} W_{i,j+1} + \frac{\Delta Y_i}{\Delta Y_{i-1}} W_{i,j-1} \right) + \frac{\Delta Y_i - \Delta Y_{i-1}}{\Delta Y_i \Delta Y_{i-1}} W_{i,j} \right\} = \dot{Z}_{i,j}$$

(i) 諸量の算出

① u, v の決定

ブラジウスの解より速度 u, v を算出する．

$$u = \frac{\partial \phi}{\partial y} = u f(\eta)$$

$$v = \frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{1}{2} \left(\frac{\nu u}{x} \right)^{1/2} \{ \eta f(\eta) - f(\eta) \}$$

ここで，

$$f(\eta) = \frac{A}{2} \eta^2 - \frac{1}{2} \frac{A^2}{5} \eta^5 + \frac{1}{4} \frac{1}{8!} \frac{A^3}{8!} \eta^8 - \frac{3}{1} \frac{7}{1} \frac{5}{1} \frac{A^4}{1} \eta^{11}$$

$$A = 0.33206, \quad \eta = y / (\nu x^2 / u_i)^{1/2}$$

② Θ の決定

エネルギー収支式を、 Θ に対して整理する。

$$B_i \Theta_{i,j-1} + C_i \Theta_{i,i} + D_i \Theta_{i,i+1} = E_i$$

ここで、

$$B_i = \frac{-\Delta Y_i V_{i,i} + 2/P_r}{\Delta Y_{i-1} (\Delta Y_i + \Delta Y_{i-1})}$$

$$C_i = \frac{U_{i,i}}{\Delta X_{i-1}} + \frac{(\Delta Y_i - \Delta Y_{i-1}) V_{i,i} + 2/P_r}{\Delta Y_i \Delta Y_{i-1}}$$

$$D_i = \frac{\Delta Y_{i-1} V_{i,i} - 2/P_r}{\Delta Y_i (\Delta Y_i + \Delta Y_{i-1})}$$

$$E_i = \frac{U_{i,i}}{\Delta X_{i-1}} \Theta_{i-1,i} + H_i \dot{Z}_{i,i}$$

・ $X = X_0 \sim X_0 + X_h$ では境界条件より、

$$\Theta_{i,1} = 1$$

$$\Theta_{i,n+1} = 0$$

以上をマトリックス表示すると、

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & & & & \\ B_2 C_2 D_2 & & & & & \\ B_3 C_3 D_3 & & & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & & & 0 \\ & \cdot & \cdot & \cdot & & \\ & & \cdot & \cdot & \cdot & \\ 0 & & & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & & \cdot & \cdot \\ & & & & B_n C_n D_n & \\ & & & & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \Theta_{i,1} \\ \Theta_{i,2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \Theta_{i,n} \\ \Theta_{i,n+1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ E_2 \\ E_3 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ E_n \\ 0 \end{vmatrix}$$

となり、上述の連立方程式を解くことにより、 Θ の分布が得られる。

・ $X > X_0 + X_h$ では境界条件より、

$$\Theta_{i,1} = \Theta_{i,2} (\partial \Theta / \partial Y = 0)$$

$$\Theta_{i,n+1} = 0$$

以上をマトリックス表示すると、

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & & & & \\ B_2 & C_2 & D_2 & & & \\ & B_3 & C_3 & D_3 & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & 0 & \ddots & \\ & 0 & & & \ddots & \\ & & & & B_n & C_n & D_n \\ & & & & & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \Theta_{i,1} \\ \Theta_{i,2} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \Theta_{i,n} \\ \Theta_{i,n+1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ E_2 \\ E_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ E_n \\ 0 \end{vmatrix}$$

となり、上述の連立方程式を解くことにより、 Θ の分布が得られる。

③ Cの決定

エネルギー収支式を、Cに対して整理する。

$$B_i C_{i,j-1} + C_i C_{i,i} + D_i C_{i,i+1} = E_i$$

ここで、

$$B_i = \frac{-\Delta Y_i V_{i,i} + 2/P_r}{\Delta Y_{i-1} (\Delta Y_i + \Delta Y_{i-1})}$$

$$C_i = \frac{U_{i,i}}{\Delta X_{i-1}} + \frac{(\Delta Y_i - \Delta Y_{i-1}) V_{i,i} + 2/P_r}{\Delta Y_i \Delta Y_{i-1}}$$

$$D_i = \frac{\Delta Y_{i-1} V_{i,i} - 2/P_r}{\Delta Y_i (\Delta Y_i + \Delta Y_{i-1})}$$

$$E_i = \frac{U_{i,1}}{\Delta X_{i-1}} C_{i-1,i} - \dot{Z}_{i,i}$$

・ $X = X_0 \sim X_0 + X_h$ では境界条件より、

$$C_{1,1} = 1$$

$$C_{i,n+1} = 0$$

以上をマトリックス表示すると、

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & & & & \\ B_2 & C_2 & D_2 & & & \\ & B_3 & C_3 & D_3 & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & 0 & \ddots & \\ & 0 & & & \ddots & \\ & & & & B_n & C_n & D_n \\ & & & & & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_{1,1} \\ C_{1,2} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{i,n} \\ C_{i,n+1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ E_2 \\ E_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ E_n \\ 0 \end{vmatrix}$$

となり、上述の連立方程式を解くことにより、Cの分布が得られる。

・ $X > X_0 + X_h$ では境界条件より、

$$C_{1,1} = C_{1,2} (\partial C / \partial Y = 0)$$

$$C_{i,n+1} = 0$$

以上をマトリックス表示すると,

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & & & & \\ B_2 & C_2 & D_2 & & & \\ B_3 & C_3 & D_3 & & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & 0 & \ddots & \ddots & \\ & & & 0 & \ddots & \\ & & & & B_n & C_n & D_n \\ & & & & 0 & 1 & \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_{i,1} \\ C_{i,2} \\ \vdots \\ C_{i,n} \\ C_{i,n+1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ E_2 \\ E_3 \\ \vdots \\ E_n \\ 0 \end{vmatrix}$$

となり, 上述の連立方程式を解くことにより, Cの分布が得られる.

④Wの決定

エネルギー収支式を, Wに対して整理する.

$$B_i W_{i,j-1} + C_i W_{i,i} + D_i W_{i,i+1} = E_i$$

ここで,

$$B_i = \frac{\Delta Y_i V_{i,i}}{\Delta Y_{i-1} (\Delta Y_i + \Delta Y_{i-1})}$$

$$C_i = \frac{U_{i,i}}{\Delta X_{i-1}} + \frac{(\Delta Y_i - \Delta Y_{i-1}) V_{i,i}}{\Delta Y_i \Delta Y_{i-1}}$$

$$D_i = \frac{\Delta Y_{i-1} V_{i,i}}{\Delta Y_i (\Delta Y_i + \Delta Y_{i-1})}$$

$$E_i = \frac{U_{i,i}}{\Delta X_{i-1}} W_{i-1,i} + \dot{Z}_{i,i}$$

$$W_{i,1} = 0$$

$$W_{i,n+1} = 0$$

以上をマトリックス表示すると,

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & & & & \\ B_2 & C_2 & D_2 & & & \\ B_3 & C_3 & D_3 & & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & 0 & \ddots & \ddots & \\ & & & 0 & \ddots & \\ & & & & B_n & C_n & D_n \\ & & & & 0 & 1 & \end{vmatrix} \begin{vmatrix} W_{i,1} \\ W_{i,2} \\ \vdots \\ W_{i,n} \\ W_{i,n+1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ E_2 \\ E_3 \\ \vdots \\ E_n \\ 0 \end{vmatrix}$$

となり, 上述の連立方程式を解くことにより, Wの分布が得られる.

⑤ 蒸発量の計算

各位置での蒸発面上の蒸気圧勾配 dp/dy に次の差分近似を用いる。

$$\frac{dp}{dy} = \frac{y_{12}^2 P_{12} - \Delta y_1^2 P_{13} - (\Delta y_{12}^2 - \Delta y_1^2) P_{11}}{\Delta y_1 \Delta y_2 y_{12}}$$

ここで $y_{12} = \Delta y_1 + \Delta y_2$ とする。

単位当りの全蒸発量は、次式より求められる。

$$M = \sum_{i=2}^{N+1} \left(-D_w \frac{M}{R T_w} B x_{i-1} \right)$$

c) 解法

図 3-6 に解法の手順をフローチャートで示す。まず、初期条件としてガスの流速・温度・圧力、蒸発源温度、および x 、 y 方向分割数を入力する。次いで差分格子間隔を決定し諸量を計算する。

なお、壁面から j 番目の y 方向の格子点は

$$y_j = L \{ (j-1)/n \}^2 \quad (2 \leq j \leq n+1)$$

であり、 x 方向座標系は、 $x = x_0 \sim x_0 + x_h$ では

$$x_i = x_0 + x_h \{ (i-1)/m \}^2 \quad (i \geq 2)$$

となる。また、 $x > x_0 + x_h$ においても、同様に $x = x_0 + x_h$ 付近で特に細分化した。

計算は、以下の手順によって行う。

- (1) ブラジウスの解より u 、 v を求める。
- (2) $\dot{Z}_{i,i} = 0$ とおく。
- (3) エネルギー収支式より Θ を、蒸気物質収支式より C を算出する。
- (4) $C_{i+1,i} = C_{i+1,i} - C_{\text{sat}}(T_{i+1,i})$ を求め $\Delta C_{i+1,i} > 0$ を領域を粒子成長領域とし、粒子成長速度の式より \dot{Z} を求める。
- (5) $\dot{Z}_{i+1,i}$ の変化量が収束条件を満たすまで (3) (4) の計算を繰り返す。
- (6) 粒子物質収支式より W を求める。
- (7) 分散粒子群の質量密度より r を求める。
- (8) X の最終値を越えていなければ、諸量を 1 ステップ前 ($i=i-1$) の値として ΔX_i 進んで (1) へ戻る。

計算条件としては、 $T_i = 25.0^\circ\text{C}$ 、 $T_w = 500 \sim 700^\circ\text{C}$ 、 $u_i = 2.4 \sim 4.8 \text{ m/s}$ 、 $p_{\text{ar}} = 50 \sim 200 \text{ Torr}$ について行い、金沢大学情報処理センター FACOM M760-20 を用い、代表的な計算時間は約 200 sec であった。

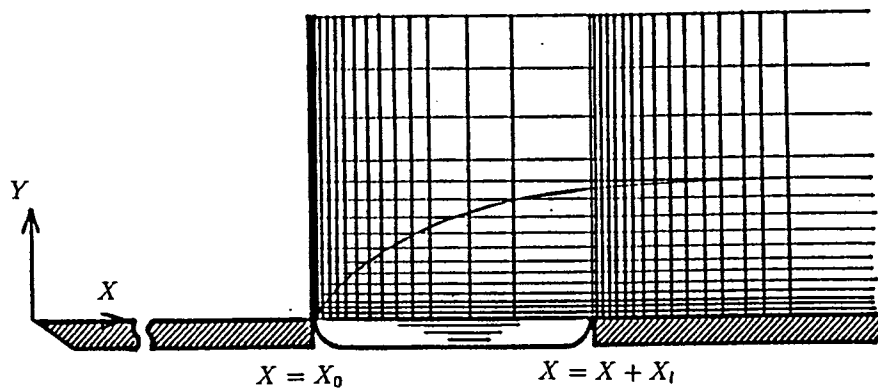


図 3-5 差分格子

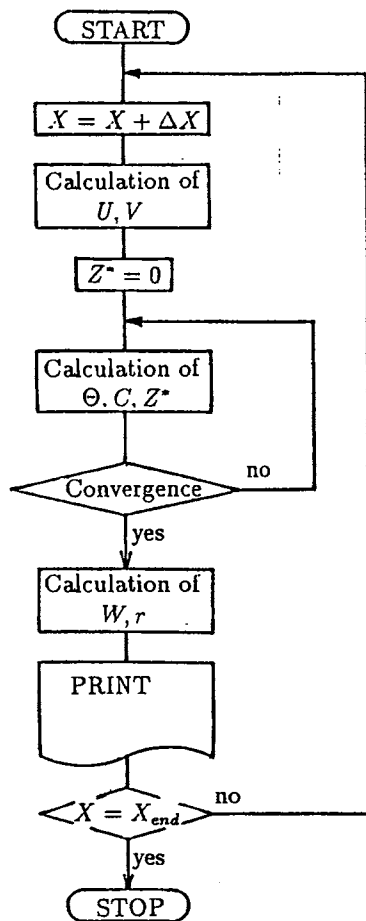


図 3-6 解法のフローチャート

3. 解析結果

(1) 温度・濃度分布

図3-7に、蒸発源温度 $T_w=700(^{\circ}\text{C})$ 、主流速度 $U_i=4.8(\text{m/s})$ 、不活性ガス圧力 $p_{\text{Ar}}=100(\text{Torr})$ での境界層内の温度 θ および蒸気濃度 C 分布についての解析結果を示す。縦軸には無次元垂直方向距離 y/δ をとり、流れ方向距離 x をパラメータに示す。図中の実線および一点鎖線は、それぞれ微粒子生成時および微粒子未発生時の場合である。温度分布は、微粒子の生成により僅かながら上昇する傾向を示すが、その差は小さい。これは、微粒子の核生成および成長に伴う凝縮潜熱の発生量が小さいためと考えられる。即ち、潜熱による温度上昇は、亜鉛の粒子の体積増分量によって決定されるが、解析において求められる微粒子径は、下流側において最大値が $1(\mu\text{m})$ から $10(\mu\text{m})$ のオーダーであるためと考えられる。一方、濃度分布は、微粒子生成により未発生時に比べてかなり小さくなっていることがわかる。流れ方向には、加熱部に上方においては、濃度は粒子未発生時に比べて全体的に減少しており、特に、核生成数の多い壁面近傍ではかなり著しいものとなっている。また、非加熱部の上方においては、粒子は上流側からの流れ込む蒸気によってのみ成長するため、特に、壁面近傍で濃度が急激に減少し、しだいに壁面から離れた位置においても濃度は小さくなる。以上の温度と濃度分布の結果より、過飽和場における微粒子の生成・成長において、過飽和場の不安定系から安定系への緩和は、蒸発潜熱よりもむしろ蒸気凝縮に依存すると言える。

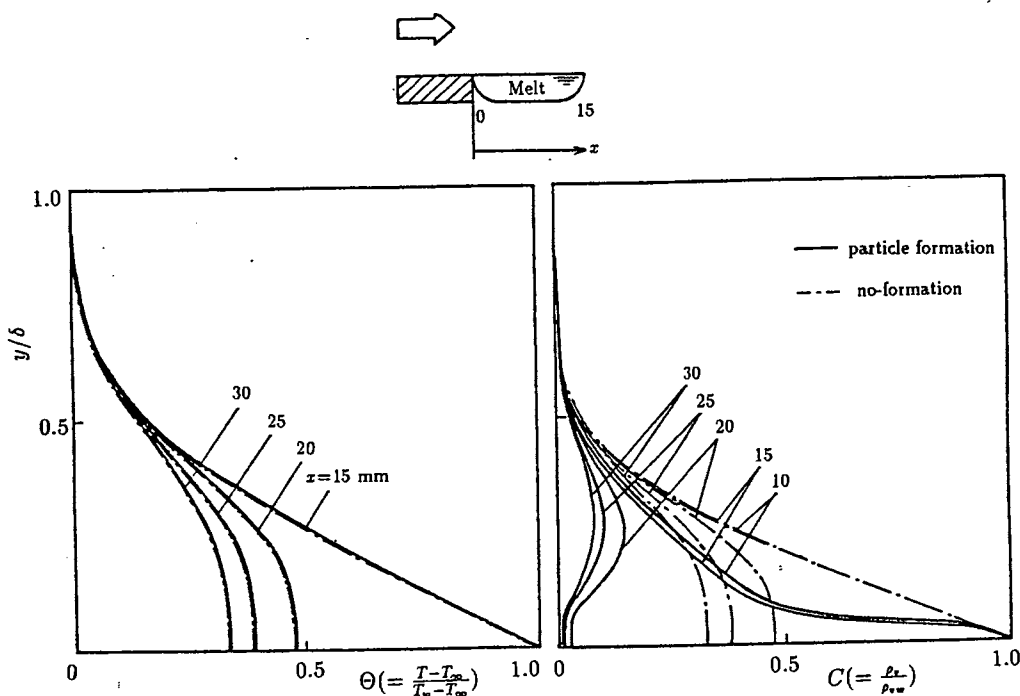


図3-7 温度・濃度分布

(2) 粒子径, 生成速度及び粒子濃度

図3-8に微粒子径 r , 無次元生成・成長速度 \dot{z} , 無次元粒子濃度 W の流れ方向各位置での分布の一例 (蒸発源温度 $T_w=700^\circ\text{C}$, 主流速度 $U=4.8\text{m/s}$, 不活性ガス圧力 $P_{Ar}=100\text{Torr}$) を示す。生成・成長速度 \dot{z} の結果より, 微粒子の生成域-成長域からなる生成機構が明らかとなる。即ち, 微粒子径および微粒子濃度からも判るように, 加熱ボート上の境界層外縁部で生成された微粒子は加熱ボート上で急激に成長し, 下流域では成長速度の減少とともにほぼ一定値をとる。特に, 蒸発部蒸発面から離れた位置で生成する強制対流場における臨界過飽和モデルの特徴的な状態を呈する。

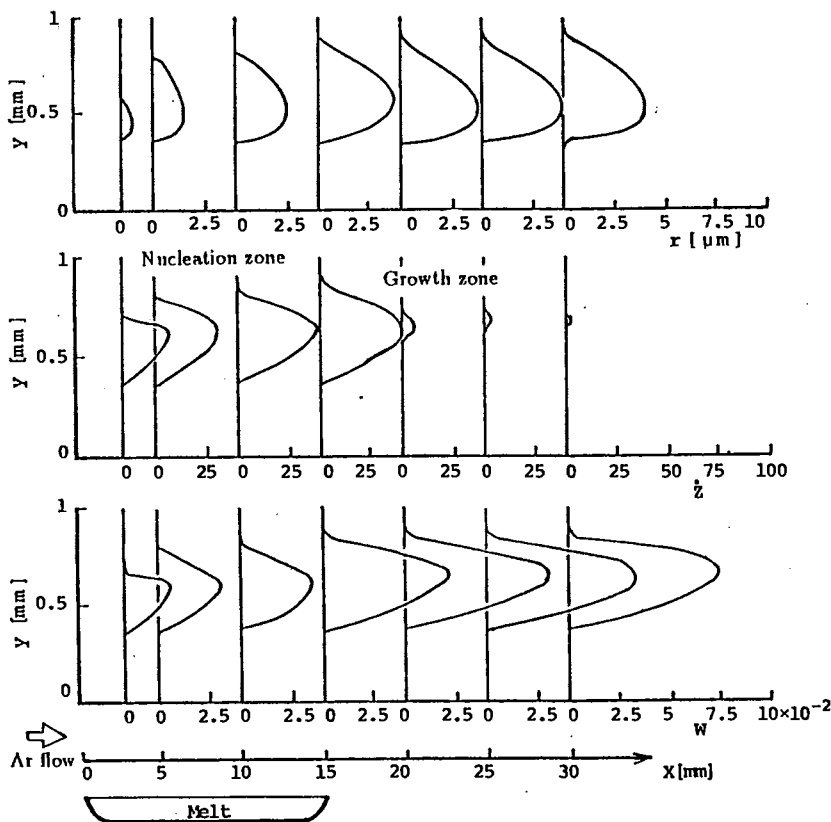


図3-8 微粒子径 r , 無次元生成・成長速度, 粒子濃度分布の流れ方向変化

(3) 粒子径分布

図3-9, 10, 11に、蒸発源温度、ガス流速およびガス圧力に対する微粒子径分布の流れ方向変化を示す。蒸発源温度の影響としては、蒸気濃度の違いによる微粒子成長速度差から下流捕集部付近($x=30\text{mm}$)で微粒子径は 600°C に対して 700°C が約4倍大きいものとなっている。ガス流速の影響としては、気流中での滞留時間の違いによる成長時間差から微粒子径はほぼ流速に逆比例しており、また、境界層厚さの違いにより生成域が低流速ほど大きくなっている。ガス圧力の影響としては、蒸気拡散の違いから低圧力ほど微粒子径は大きく、また成長域も広いものとなっている。

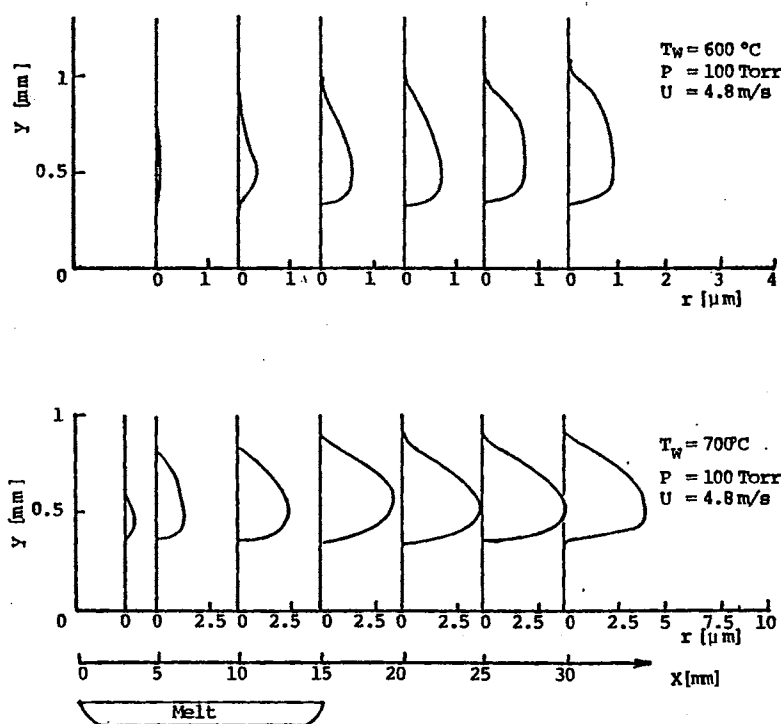


図3-9 粒子径分布の流れ方向変化(蒸発源温度の影響)

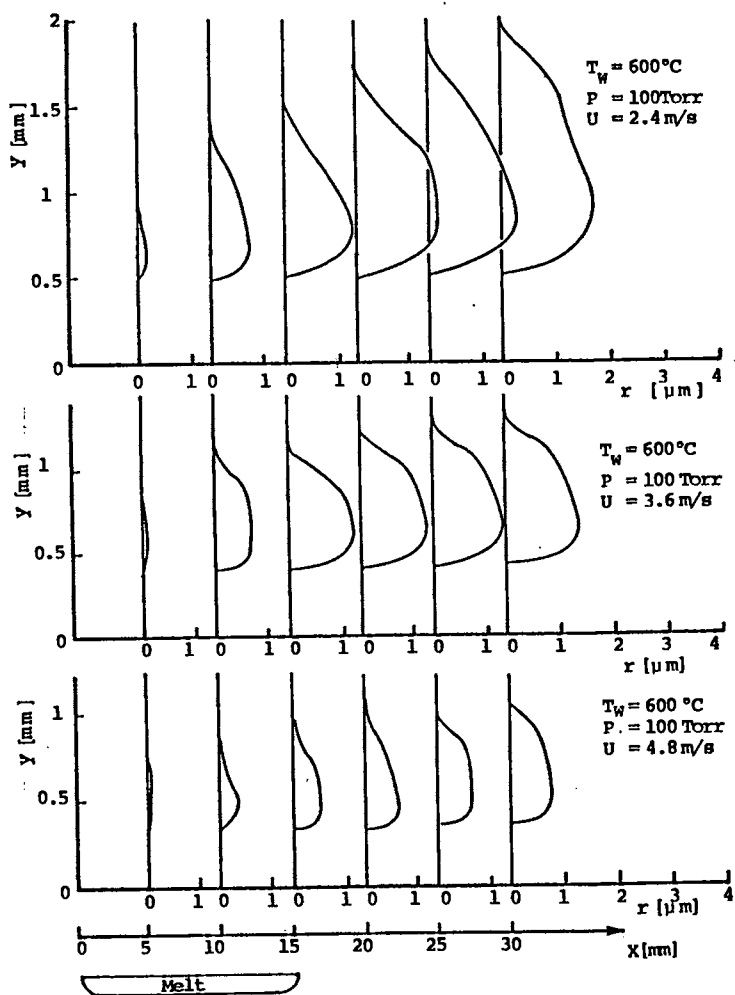


図3-10 粒子径分布の流れ方向変化(ガス流速の影響)

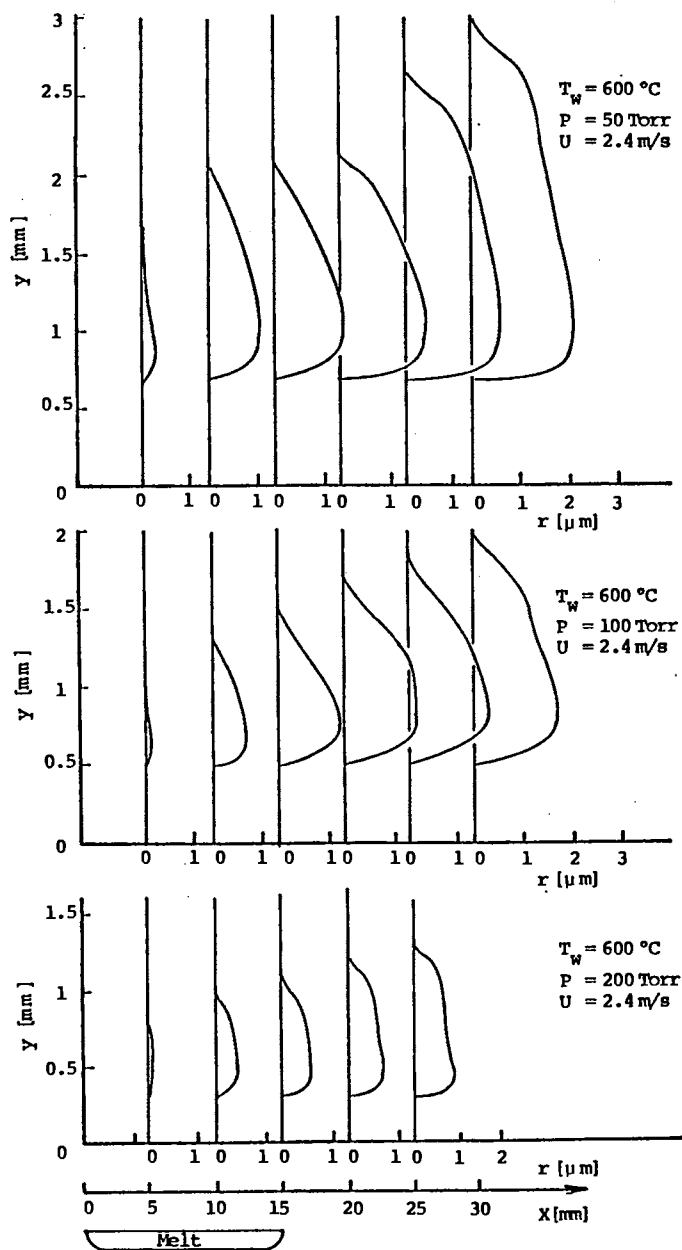


図 3-11 粒子径分布の流れ方向変化(ガス圧力の影響)

4. 実験結果との比較検討

(1) 蒸発速度

図3-12に、蒸発速度について主流速度、蒸発源温度、不活性ガス圧力をパラメータに解析結果を実験値と比較して示す。図中、実線が解析結果を示す。解析結果より、蒸発速度は主流速度の増加および蒸発源温度の上昇に対して増加し、不活性ガス圧力の増加に対しては減少する傾向を示す。実験値との比較においては、実験精度上、かなりバラツキはあるが各パラメータに対してはほぼ定性的定量的に一致しており、本解析の妥当性が裏付けられる。

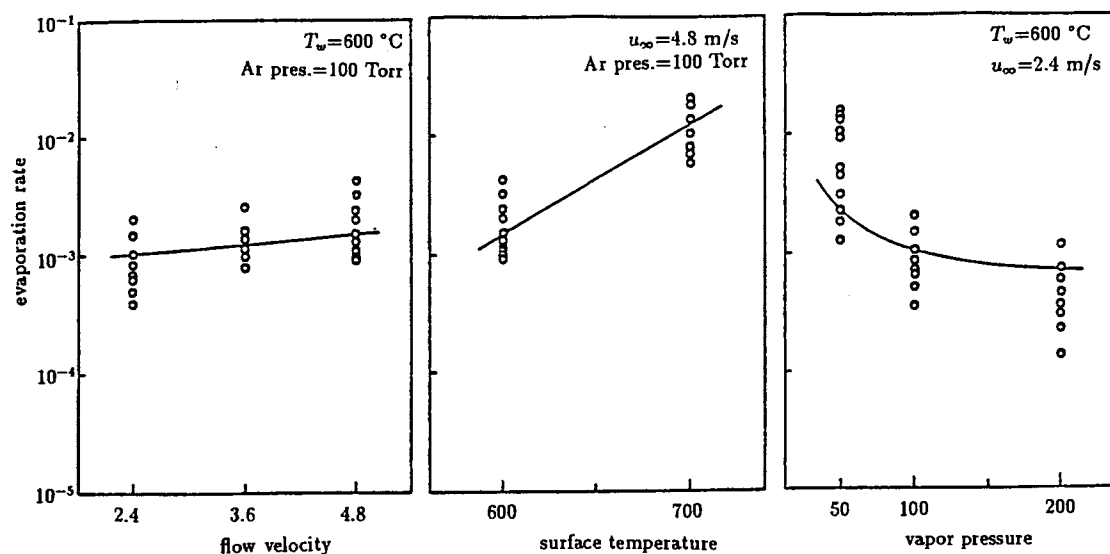


図3-12 蒸発速度

(2) 粒子径および粒子数密度

図3-13 に不活性ガス圧力 $P_{Ar}=100\text{Torr}$, 蒸発源温度 $T_w=600^\circ\text{C}$ での主流速度 U を2.4, 3.6, 4.8m/sと変化させた場合の微粒子径および微粒子数密度の結果を示す。図中の解析結果はZeldovich factor=30, 凝縮係数 $\xi=0.05$ として求めたものであり, 以下も全て同様である。これより, 流速の増加に伴い微粒子径は減少するが, 核生成数は無関係にほぼ一定値をとることが判る。解析結果は実験値とほぼ一致しており, 本解析の妥当性が明らかとなる。

図3-14 に不活性ガス圧力 $P_{Ar}=100\text{Torr}$, 主流速度 $U=4.8\text{m/s}$ での蒸発源温度 T_w を600, 700 $^\circ\text{C}$ と変化させたときの微粒子径および微粒子数密度の結果を示す。蒸発源温度の増加に伴い, 微粒子径および微粒子数密度ともに増加し, 特に数密度の増加が顕著となっている。実験結果との比較においては, 600 $^\circ\text{C}$ で両者はほぼ一致しているものの, 700 $^\circ\text{C}$ の場合には実験値がかなり小さい値を示す。これは, 前章の観察写真において見られたように700 $^\circ\text{C}$ では球形粒子が生成されていることから, 高温成長域での微粒子間の凝集効果が無視できないものと考えられる。

図3-15 に主流速度 $U=2.4\text{m/s}$, 蒸発源温度 $T_w=600^\circ\text{C}$ での不活性ガス圧力 P_{Ar} を50, 100, 200と変化させた場合の微粒子径および微粒子数密度の結果を示す。ガス圧力の増加に伴い, 微粒子径および微粒子数密度ともに減少する傾向を示す。実験結果との比較においては, 微粒子数密度はほぼ一致しているものの, 微粒子径は逆の傾向を示している。このことは, 微粒子の凝集あるいは解析に用いた物性値などによるものと考えられる。

以上より, ブラウン運動などによる微粒子間の凝集(二次粒子の生成), また, 微粒子の運動, さらに核生成速度およびTomsson-Gibbsの式における表面張力等を考慮した解析がさらに必要であると言える。

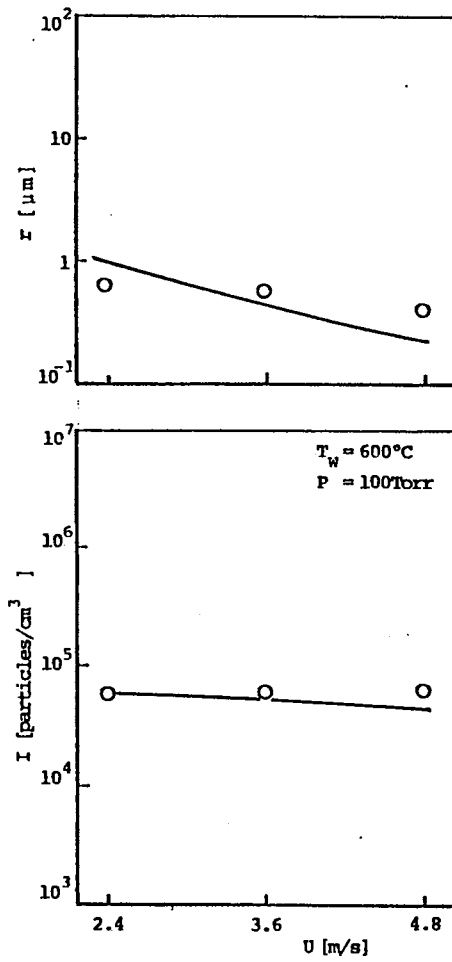


図 3-13 ガス流速による粒子径，粒子数密度の変化

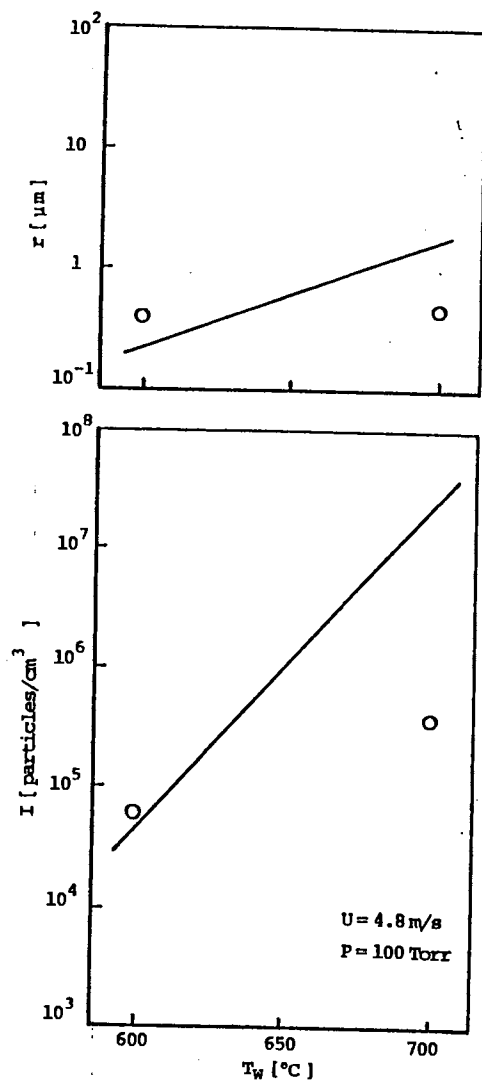


図 3-14 蒸発源温度による粒子径，粒子数密度の変化

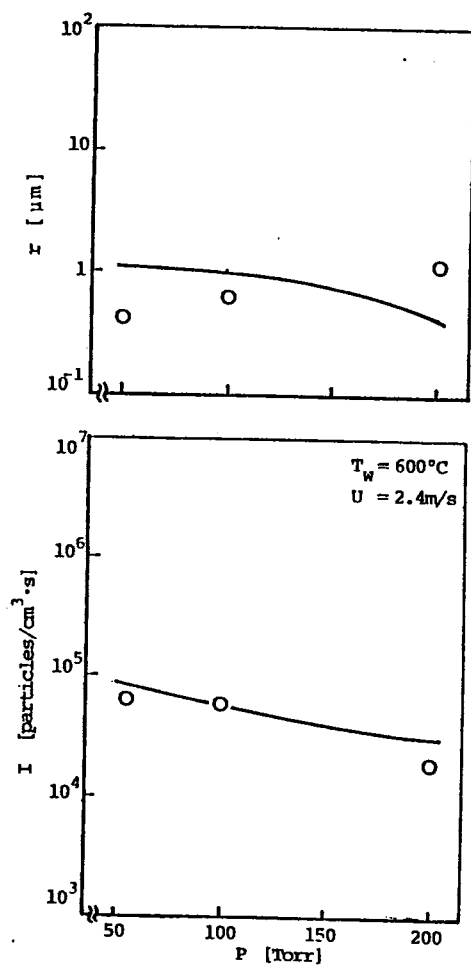


図 3-15 ガス圧力による粒子径，粒子数密度の変化

5. 結 言

核生成，微粒子成長，微粒子動力学および凝集の各素過程について基礎理論が示されるとともに，不活性ガス雰囲気中の強制対流場を対象とした超微粒子の生成について理論的に取扱い，実験結果との比較により以下の事項が明らかにされた。

(1) 過飽和場の不安定系から安定系への緩和プロセスとしての微粒子の生成・成長は，温度場の上昇と蒸気濃度場の低下を招く。特に，その効果としては蒸発潜熱よりもむしろ蒸気凝縮による濃度場の低下が著しい。

各種操作パラメータの影響として，

(2) 蒸発面から離れた境界層内の気流中で自己核生成し，流れ方向下流域の過飽和域で成長する微粒子の生成機構がC.S.M理論にもとづき明らかにされた。

(3) 微粒子径および微粒子数密度への蒸発源温度，ガス流速および圧力の影響が明らかにされた。

IV. ま と め

超微粒子は、電子回路素子、磁性体、低損失の光ファイバー、高純度アルミナなどの焼結金属、触媒、ガスセンサーなど、先端技術分野における工業用材料として脚光を浴びている。この背景には機械・電子・光学部品の機能性追求の結果によるファイン・マイクロ化があり、比表面積が大きいことによる高反応・感受性、粒子径の小さいことによる均一分散性が優れた電・磁気特性とともに魅力的なものとして利用される由縁である。超微粒子の生成・製造に関する研究は、名古屋大学を中心とした金属工学の分野で始まり、1981年には新技術開発事業団の創造科学技術推進プロジェクトにとり上げられ、基礎物性、物理的応用、生物・化学応用、生成（製造）法の面から研究が進められている。しかし、これらは科学研究が優先しており、実際の用途開発につながる工学的研究が遅れている面が多い。

本研究は、ガス中蒸発法における超微粒子の生成・成長・捕集の基本的な機構を追究し、超微粒子が工業材料として先導的な役割をもっていく上でも不可欠である、粒径・粒度の制御を含めた生産性の高い製造技術を確立することを目的に行われたものである。精緻な実験と数値解析を行い、温度・濃度共存対流場における微粒子が辿る核生成・成長・捕集の複雑な生成機構が、理論的・実験的に明らかされた。これにより、生成速度、粒径・粒度の制御に対して一般性をもつ議論が可能となり、また、高効率（コスト、粒径・粒度の均一化制御）の超微粒子製造法の開発に発展することが確信される。

参考文献

- (1) 上田, 粉体工学研究会誌, 13-1, 19.
- (2) Harris, L., et al., J. Apply. Phys., 19(1948), 791.
- (3) 八谷, 応用物理, 41-6(1972).
- (4) Granqvist, C. G., et al., J. Apply. Phys., 45-7(1976), 2200.
- (5) 上田, 応用物理, 43-8(1974), 551.